

Série A, n° 3362.

N° D'ORDRE: 4234.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ROBERT CARDINAUD

1^{re} THÈSE. — « CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA LIAISON HYDROGÈNE.
ÉTUDE DE L'EFFET ISOTOPIQUE ».

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 3 mars 1959 devant la Commission d'examen.

MM. PASCAL,

LAFFITTE,
BRUSSET.

Président,

} *Examineurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1959

Série A, n° 3362.

N° D'ORDRE : 4234.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ROBERT CARDINAUD

1^{re} THÈSE. — « CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA LIAISON HYDROGÈNE.
ÉTUDE DE L'EFFET ISOTOPIQUE ».

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 3 mars 1959 devant la Commission d'examen.

MM. PASCAL,
LAFFITTE,
BRUSSET.

Président,

} *Examineurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1959



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... J. PERÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	MALAVARD	T	Aviation.
FOCH	T	Mécanique physique et Expérimentale.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	NORMANT	T	Chimie organique (P.C.B.).
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
PÈRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	GÉLOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
PLANTEFOL	T	Botanique.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	CHADEFAUD	T	Botanique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
WYART	T	Minéralogie.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie générale.
TEISSIER	T	Zoologie.	SALEM	T	Mathématiques générales.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	LELONG	T	Mathématiques générales.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
MONNIER	T	Physiologie générale.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	PISOT	T	Calcul des Probabilités.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	E. ROCH	T	Géologie.
COULOMB	T	Physique du Globe.	SCHATZMANN	T	Astrophysique.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
P. DRACH	T	Zoologie.	LENNUIER	T	Physique (P.C.B.).
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	RIZET	T	Génétique.
EPHROSSI	T	Génétique.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	M ^{me} TONNELAT	T	Physique théorique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	SOUCHAY	T	Chimie générale.
LUCAS	T	Recherches physiques.	AIGRAIN	T	Electrotechnique.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	BRUSSET	T	Chimie minérale.
ARNULF	T	Optique appliquée.	M. LÉVY	T	Physique théorique.
M. MORAND	T	Enseignement de Physique.	M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.
SOLEILLET	T	Physique.	M ^{me} HUREL-PY	T	Biologie vég. (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	PIAUX	T	Chimie (P.C.B.).
DANJON	T	Astronomie.	BRUN	T	Mécan. expér. des fluides.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	LEDERER	T	Chimie des substances organ. natur.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.
PETIT	T	Biologie maritime.	M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
GALLIEN	T	Embryologie.	COTTE	T	Physique (M.P.C.).
EICHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	J. E. DUROIS	T	Chimie (S.P.C.N.).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	A. MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).
THELLIER	T	Physique du Globe.	LE ROLLAND	T	Mécanique des fluides.
L'HÉRITIER	T	Génétique.	OLMER	T	Énergétique générale.
GRIVET	T	Radioélectricité.	ROUAULT	T	Physique générale.
PONCIN	T	Mécanique générale.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	BARCHIEWITZ	T	Chimie physique.
QUELET	T	Chimie organique.	BROSSEL	T	Physique atomique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	BUSER	T	Biologie animale (P.C.B.).
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	CAMUS	T	Biologie végétale (P.C.B.).
CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	CASTAING	T	Physique générale.
JUNG	T	Pétrographie.	CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	MOYSE	T	Physiologie végétale.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.	NOIROT	T	Évol. des êtres organisés.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.	PANNETIER	T	Chimie (S.P.C.N.).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.	POSSOMPES	T	Biol. animale (P.C.B.).
DESTOUCHES	T	Théories physiques.	PULLMANN	T	Chimie théorique.
M. PRUVOST	T	Géologie.	TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
AMIEL	T	Chimie générale.	TONNELAT	T	Biologie physico-chim.
HOCART	T	Minéralogie.	VILLE	T	Économétrie.
J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).	WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).	DODÉ	T	Chimie.
MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).	FREYMAN	T	Physique (S.P.C.N.).
CHOQUET	T	Calcul différentiel et intégral.	GUINCHET	T	Biol. vég. (Orsay).
FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).	ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
GUINIER	T	Physique des solides.	M ^{lle} JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).
JOST	T	Physiologie comparée.	CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
FORTET	T	Calcul des probabilités.	ARNOULT	T	Physique (Orsay).
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.	CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
CHOUARD	T	Physiologie végétale.	DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
			DENY	T	Mathématiques (Orsay).
			P. GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
			G. LUCAS	T	Géologie.

Secrétaire Général..... G. MONIER

A MON MAITRE

Monsieur H. BRUSSET

PROFESSEUR A LA SORBONNE

A MES PARENTS,

A MA FEMME.

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie minérale I de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, sous la direction de M. le Professeur H. BRUSSET. Nous sommes heureux de lui exprimer ici notre respectueux attachement et de lui manifester notre gratitude pour sa bienveillance, pour l'enseignement et les précieux conseils dont il nous a fait constamment bénéficier.

Nous tenons à remercier très vivement M. le Professeur P. PASCAL, membre de l'Institut, pour l'intérêt qu'il a porté à ces recherches et dont il a bien voulu accepter le parrainage auprès du CNRS.

Que M. le Professeur P. LAFFITTE trouve ici l'expression de notre profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Nous exprimons notre reconnaissance à M. le Professeur POIVILLIERS, membre de l'Institut, directeur de l'École Centrale des Arts et Manufactures, pour les facilités de toutes sortes qui nous ont été accordées pendant tout le cours de ce travail.

Nos remerciements vont également à M. le Professeur A. C. COPE, directeur du Département de Chimie au Massachusetts Institute of Technology, et à M. le Professeur C. G. SWAIN, directeur du Laboratoire de Chimie Physique Organique de cet Institut, pour l'accueil particulièrement cordial qui nous a été réservé au cours d'un stage d'étude très fructueux dans leurs laboratoires.

Nous sommes heureux de mentionner la reconnaissance que nous gardons à M. le Professeur H. HART de Michigan State University pour la sollicitude avec laquelle il a bien voulu diriger notre premier travail de recherche.

Enfin nous n'oublions pas nos Collègues du Laboratoire, leur collaboration et l'amitié qu'ils nous ont toujours témoignée. Nous remercions M. D. BONO pour de nombreux échanges de vues.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550417_0045

INTRODUCTION

Le problème de la liaison hydrogène pressenti notamment par PASCAL (1) puis posé par LATIMER et RODEBUSH (2) fait l'objet de présentations d'ensemble dans la littérature dont nous pouvons citer parmi les plus récentes celles de RUMPF (3), KELLNER (4), DAVIES (5), COULSON (6) et CANNON (7).

L'effet de substitution isotopique a également suscité un certain nombre de travaux parmi lesquels nous avons relevé : (8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17).

Dans un système présentant le phénomène de la liaison hydrogène dans lequel on substitue l'hydrogène par du deutérium, la distribution électronique reste identique, mais, par contre, d'autres facteurs importants sont affectés : (5). A cause de l'abaissement de l'énergie de zéro, on observe : 1) une légère contraction de la distance de la liaison covalente OH, 2) une diminution du moment dipolaire. Enfin le deutérium doit plus difficilement que l'hydrogène pénétrer la barrière de potentiel séparant deux structures en résonance. Les deux premiers effets étant petits, les variations observées par substitution isotopique peuvent donner des indications sur la contribution de la résonance protonique à la liaison hydrogène; en effet, la masse du deutéron étant double de celle du proton, l'effet tunnel impliqué dans une telle contribution se trouve fortement diminué. DAVIES observe avec un certain nombre d'auteurs [par exemple (3, 11)] que la substitution isotopique a des effets relativement très faibles et la contribution de la résonance est sans importance du point de vue énergétique. Par contre, plus récemment et notamment pendant le cours de ce travail, d'autres auteurs ont été amenés à prendre en considération un certain nombre de phénomènes qui tendraient à donner plus d'importance à l'énergie de résonance, rappelant les idées avancées par RODEBUSH et BUSWELL (18). [Cf. notamment (19, 20, 21, 22, 24)].

Dès l'année 1952, après avoir étudié et mis au point quelques procédés de préparation des dérivés deutéroxylés et leur analyse (1^{re} Partie), nous avons envisagé de chiffrer l'effet isotopique dans plusieurs phénomènes en relation avec la liaison hydrogène dans le but d'obtenir des données expérimentales nouvelles sur une éventuelle participation de la résonance protonique à la stabilité de la liaison.

Notre étude thermodynamique des solutions associées fut inspirée par la variation de température critique de démixtion supérieure rapportée par TIMMERMANS (23) qui se produit sous l'effet de la deutération dans le système binaire eau-phénol. L'étude de la démixtion d'un système sans association mutuelle s'imposait presque d'elle-même. Nous avons choisi le système méthanol-cyclohexane. La mesure du coefficient d'activité des solutions associées à partir des tensions de vapeur se pratiquait couramment au laboratoire, par contre, l'effet isotopique dans un tel phénomène qui fait l'objet d'une étude particulière, n'avait encore jamais été décrit. L'ensemble de cette étude thermodynamique constitue la deuxième partie de notre exposé.

La troisième partie est consacrée à l'étude spectroscopique de douze types de solutions choisies pour mettre en évidence l'intensité et la nature de l'effet isotopique. Nous avons fait l'étude expérimentale des fréquences avec la précision permise par l'appareil. De plus nous, avons poussé l'étude des intensités comparées des solutions isotopiques aussi loin que possible en cherchant à donner un moyen valable de comparaison.

Dans la conclusion, nous avons montré comment l'effet isotopique semblait mettre en évidence une différence de comportement des divers alcools et phénols en relation avec la structure électronique du support de l'hydroxyle. Nous avons rapproché l'hypothèse proposée de quelques résultats très récents qui semblent la confirmer.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) P. PASCAL, *Bull. Soc. chim. France*, 1912, **41**, 118.
- (2) W. M. LATIMER et W. H. RODEBUSH., *J. amer. chem. Soc.*, 1920, **42**, 1430.
- (3) P. RUMPF, *Bull. Soc. chim. France*, 1948, 211.
- (4) L. KELLNER, *Reports on the Progress in Physics.*, 1952, **XV**, 1.
- (5) M. M. DAVIES, *Annual Reports on the Progress of Chemistry*, 1946, **XLIII**, 5.
- (6) C. A. COULSON, *Research. London*, 1957, **10**, 149.
- (7) C. G. CANNON, *Spectrochim. Acta.*, 1958, **10**, 341.
- (8) W. GORDY, *J. chem. Phys.*, 1939, **7**, 93.
- (9) J. M. ROBERTSON et A. R. UBBELOHDE, *Proc. Roy. Soc.*, 1939, **A 170**, 222, 241.
- (10) A. R. UBBELOHDE, *Trans. Faraday. Soc.*, 1936, **32**, 5-25.
- (11) I. PRIGOGINE, *Mem. Acad. Roy. Belg. Cl. Sc.*, XX, 1943, 28.
- (12) C. NORDMAN et W. H. LIPSCOMB, *J. chem. Phys.*, 1951, **19**, 1422.
- (13) J. DOSTROWSKY, E. D. HUGHES et D. R. LLEWELLYN, *Bull. Res. Council Israel.*, 1951, **1**, 133.
- (14) R. C. LORD et R. E. MERRIFIELD, *J. chem. Phys.*, 1953, **21**, 166.
- (15) M^{lle} M. L. JOSIEN, J. P. LEICKMAN, M. PATY et G. SOURISSEAU, *Bull. Soc. chim. France*, 1957, 282.
- (16) V. V. KEUSSLER et G. ROSSMY, *Z. für Elektrochem.*, 1956, **60**, 136.
- (17) D. W. DAVIDSON a) *Can. J. Research (Chem.)*, 1956, **34**, 1243; b) *ibid.*, 1957, **35**, 458.
- (18) W. H. RODEBUSH et A. M. BUSWELL, *J. chem. Phys.*, 1939, **43**, 219.
- (19) W. GORDY et S. C. STANFORD, *J. chem. Phys.*, 1941, **9**, 204.
- (20) C. A. COULSON et U. DANIELSSON, a) *Ark. Fys.*, 1954, **8**, 239, b) *ibid.*, 1954, **8**, 245.
- (21) TSUBOMURA, *Bull. chem. Soc. Japan.*, 1954, **27**, 445.
- (22) M. TSUBOI, *Bull. chem. Soc. Japan.*, 1952, **25**, 385.
- (23) J. TIMMERMANS et G. POPPE, *C.R.*, 1935, **201**, 524.
- (24) Y. SATO et S. NAGAKURA, *Sci. Light.*, 1955, **4**, 120.

PREMIÈRE PARTIE

PREPARATION ET ANALYSE ISOTOPIQUE DE QUELQUES DERIVÉS DEUTÉRÉS

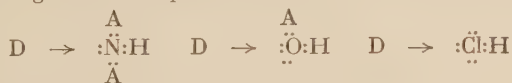
La deutération de certains groupements fonctionnels tels que les hydroxyles peut se faire, soit par synthèse en créant le groupement fonctionnel, soit par échange en utilisant la propriété qu'ont certaines molécules de nature différente d'échanger des atomes identiques sur certaines positions déterminées.

I. — Justification de la réaction d'échange.

Les premières investigations sur les échanges de l'hydrogène datent de 1933 (1, 2).

a) *Mécanisme de l'échange.*

Se basant sur des résultats déjà existants, BRODSKII (3), postule que l'échange rapide de l'hydrogène se produit chaque fois que l'atome portant l'hydrogène échangeable a au moins un doublet électronique libre. C'est le cas de l'oxygène, de l'azote, du soufre et du chlore notamment. Dans tous ces cas, la substitution de l'hydrogène par du deutérium se produit en une étape: l'atome de deutérium aborde l'atome central et, simultanément, un atome d'hydrogène est expulsé:



Un tel processus est impossible avec les composés contenant l'atome d'hydrogène lié à un atome de carbone dont les quatre doublets sont engagés dans des liaisons de covalence.

b) Coefficient d'échange isotopique.
Calcul des taux de deutération.

Les réactions d'échange isotopique sont des réactions réversibles. Quand on dissout un composé hydrogéné dans l'eau lourde, l'équilibre qui s'établit s'exprime par le rapport :

$$R = \frac{(D/H)_{\text{subs.}}}{(D/H)_{\text{eau}}}$$

$(D/H)_{\text{subs.}}$ exprimant le nombre d'atomes de deutérium contenus à l'équilibre par rapport au nombre d'atomes d'hydrogène pour la substance mise en présence d'eau lourde.

« R » est appelé le coefficient d'échange isotopique. Des différences d'énergie de zéro absolu font que ce coefficient n'est généralement pas égal à l'unité. Dans l'expression de R il convient de ne tenir compte que des atomes échangeables dans les conditions expérimentales envisagées. Les valeurs données par les auteurs varient sensiblement de l'un à l'autre, et on ne peut les considérer que comme des ordres de grandeur (4).

Pour la réaction d'échange d'un composé mono-hydroxylique en présence d'oxyde de deutérium:



poisons :

a : quantité initiale de ROH en moles;
 x : quantité de ROD à l'équilibre;
 $a-x$: quantité de ROH à l'équilibre;
 b : quantité initiale d'eau lourde à 100 %;
 $x/2$: quantité d'eau à l'équilibre;
 $b-(x/2)$: quantité d'eau lourde à l'équilibre.

Nous pouvons donc écrire :

$$R = \frac{x/(a-x)}{(b-(x/2))/(x/2)}$$

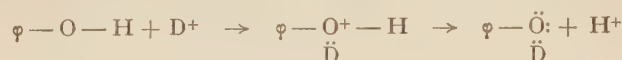
A partir de cette relation et connaissant R pour une substance donnée, nous pouvons donc :

- calculer la quantité d'eau en mole à mettre en mélange pour obtenir un taux de deutération donné;
- calculer le taux de deutération d'une substance par analyse de l'eau lourde d'échange résiduelle;
- évaluer l'importance de la dédeutération au cours d'une suite de manipulations: en comparant le taux théorique de deutération réalisable d'après les quantités mises en mélange et le taux de deutération effectivement obtenu.

II. — Deutération du phénol.

Les atomes d'hydrogène des groupements hydroxyles sont remplacés par le deutérium de l'eau lourde, ou tout autre donneur, pratiquement instantanément. Par contre, les atomes d'hydrogène nucléaires des phénols subissent l'échange beaucoup plus lentement, même en présence de catalyseurs tels que les acides et les bases (5, 6).

L'explication de BRODSKII que nous adopterons est que l'oxygène, possédant deux doublets électroniques libres, peut former transitoirement un ion oxonium. On peut alors schématiser la réaction de la façon suivante:



PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous avons procédé par dissolution du phénol dans l'oxyde de deutérium à 99,66 % à température ordinaire sans aucun catalyseur. Après séparation des deux constituants, l'échange est éventuellement refait une ou plusieurs fois de suite selon le taux de deutération cherché. L'analyse isotopique de l'eau d'échange résiduelle permet, connaissant le coefficient de répartition « R », de calculer le taux de deutération du phénol préparé.

α) Extraction du phénol.

Il est important pour l'utilisation ultérieure, de s'assurer d'une parfaite purification du phénol deutéré. Pour éviter des réactions d'échange complexes, les distillations se font sous pression réduite. La première distillation s'effectue dans un tube réchauffeur relié par une tubulure horizontale à un tube réfrigéré. L'ensemble est maintenu sous pression réduite constante de 10 mm Hg environ. La fraction phénolique (fraction la moins volatile) est purifiée par deux distillations successives dans une micro-colonne, sous pression réduite également. Sous 5 mm Hg le phénol distille à 62,5 °C. La pureté de chaque produit est vérifiée au réfractomètre.

β) Extraction de l'eau.

A cause de la volatilité relative du phénol, il est impossible de séparer l'eau du phénol par la technique ordinaire de distillation sans fractionnement isotopique. Dans le premier stade que nous venons de décrire, on distille un mélange qui contient par exemple 25 g de phénol et 5 g d'eau dans un petit appareil à distiller, jusqu'à ce que le phénol commence à passer. A ce stade, le résidu contient à peu près 14 % d'eau et le distillat 10 % de phénol. C'est cette dernière fraction qui nous sert pour déterminer le taux de deutération obtenu. Pour enlever le phénol, on procède par une suite d'extractions répétées par le benzène. La solution aqueuse de phénol est transférée dans une fiole conique; on ajoute 200 cm³ de benzène préalablement purifié et desséché. Un tube collecteur conique est fixé à la base d'un réfrigérant descendant sur cette fiole. Un piège à anhydride sur le réfrigérant complète l'appareillage (schéma : fig. 1).

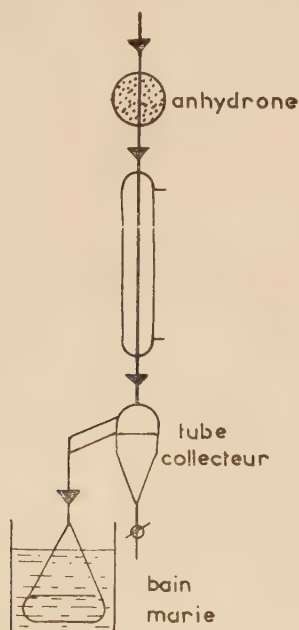


Fig. 1. — Extraction de l'eau du mélange eau lourde-phénol. Schéma d'appareillage.

Par distillation, on recueille l'eau dans le tube conique, tandis que le phénol reste dans le benzène. Le rapport des pressions de vapeur à 80 °C est tel qu'après trois opérations successives semblables, l'eau est saturée de benzène mais ne contient plus de phénol. Le benzène est séparé de l'eau par addition de 0,60 g de paraffine fondue pure.

Le phénol est séparé complètement de l'eau par ce procédé, et il n'y a pas d'échange parasite d'hydrogène dans ces conditions de traitement.

Le tableau I résume à titre d'exemples les résultats obtenus dans la préparation d'échantillons deutérés utilisés pour les études thermodynamiques ou spectroscopiques. Nous avons adopté pour R la valeur 1,1 ce qui a été vérifié par plusieurs auteurs (7,5).

TABLEAU I

Préparation de phénol deutéré.

Quantité en mélange phénol en mole	D ₂ O en mole	Taux isotopique après échange		
		eau	phénol	théorique phénol
0,319	0,095	33,2	35,3	38,2
0,319	0,425	62,5	64,6	74,1
0,319	1,317	74,0	75,7	89,8

III. — Préparation des nitro-phénols deutérés.

Les trois nitro-phénols-d ont été préparés par mise en solution à la température ordinaire, sauf pour l'o-nitro-phénol beaucoup moins soluble, qu'on chauffe légèrement pour obtenir une solution homogène. La plus grande partie de l'eau est enlevée par distillation sous pression réduite et conservée pour l'analyse isotopique de contrôle. Une distillation plus poussée permet de séparer les dernières traces d'eau.

IV. — Préparation de méthanol deutéré à 50 et 100 % environ.

Le processus employé, un peu particulier, est décrit dans la deuxième partie (chapitre 1).

V. — Méthodes synthétiques expérimentées.

Pour éviter de recourir à l'échange répété pour obtenir des dérivés deutérés à 100 %, nous avons envisagé l'emploi des méthodes synthétiques. Après avoir fait la bibliographie des méthodes créant le groupement fonctionnel, nous n'avons retenu que celles ne nécessitant pas de catalyseurs basiques et se produisant à basse température. Les substances en présence ne doivent pas non plus posséder d'hydrogène échangeable dans les conditions d'expérience. Parmi les méthodes envisagées, trois variantes de l'hydrolyse des phénates ont été expérimentées.

a) Hydrolyse du phénate de sodium en milieu neutre.

Le phénate de sodium est préparé par le procédé décrit par MEYDRUM (8). Le phénol est dissout dans une solution aqueuse de soude, à laquelle on ajoute une solution de soude fortement concentrée. Le phénate de sodium précipite sans eau de cristallisation en longues aiguilles blanches. Il est recueilli sur filtre Büchner puis pressé sur le filtre par application d'une membrane de latex et aspiration pour exprimer la solution qu'il contient. Le phénate ainsi préparé est conservé dans un dessiccateur sous vide jusqu'à son emploi.

Le phénate de sodium est hydrolysé par mise en solution dans l'oxyde de deutérium à 99,66 %. Pour déplacer l'équilibre, un courant de gaz carbonique barbotte dans la solution. Le phénol est extrait par le benzène ou par l'éther qui paraît plus efficace.

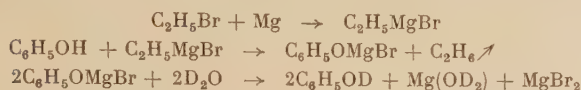
b) Hydrolyse du phénate de sodium en milieu acide.

Nous avons observé que l'extraction du phénol se fait beaucoup mieux en milieu acide. Le courant de gaz carbonique a donc été remplacé par un courant de chlorure de deutérium préparé selon la méthode décrite par BROWN et GROOT (9), en hydrolysant le chlorure de benzoyle par l'oxyde de deutérium. Le milieu

réactionnel ne contient pas d'hydrogène échangeable parasite, l'excès d'oxyde de deutérium est donc récupérable après extraction du phénol.

c) *Hydrolyse du phénate magnésien mixte.*

Les dérivés magnésiens mixtes, en solution dans l'éther, réagissent violemment sur les fonctions alcools et phénols pour donner les alcoolates et phénates magnésiens mixtes correspondant (10, 11). On réalise donc successivement les trois réactions :



Nous avons fait les trois réactions dans un ensemble d'appareils montés en série et dans une atmosphère d'azote sec afin d'éviter l'oxydation des produits intermédiaires et la dilution isotopique par l'atmosphère humide. Le phénol deutéré est séparé par évaporation du solvant.

d) *Purification du phénol.*

Le phénol, préparé par synthèse ou par échange, est purifié par deux distillations successives sous pression réduite.

e) *Utilisation de la méthode synthétique.*

Ces essais, brièvement décrits, peuvent être repris et comparés aux autres méthodes rapportées récemment dans la littérature. Cependant, ne disposant pas de l'équipement pour manipuler les produits deutérés en atmosphère conditionnée, nous perdions tout l'avantage de la deutération totale car les dérivés deutéroxylés se dégradent très rapidement.

La méthode synthétique, appliquée aux alcools et phénols, impose que l'expérimentation soit menée jusqu'au bout en atmosphère parfaitement contrôlée.

VI. — Analyse isotopique des composés deutérés.

Analyse de l'eau lourde d'échange.

La méthode la plus générale pour l'analyse isotopique consiste à recueillir l'eau de combustion et à en faire l'analyse par l'une des nombreuses méthodes disponibles.

Nous avons monté l'appareillage et expérimenté le processus décrits par KESTON, RITTENBERG et SCHOENHEIMER (12). Cependant, en préparant tous les composés hydroxylés par échange isotopique en solution dans l'eau lourde, il paraît plus judicieux de faire l'analyse de l'eau d'échange résiduelle et d'en déduire, par application du coefficient d'échange isotopique, la composition isotopique du dérivé préparé. C'est cette méthode que nous avons employée le plus souvent.

a) *Purification de l'eau d'échange.*

Plusieurs auteurs ont mis en évidence l'importance de cette opération (13, 14). Elle se trouve simplifiée lorsque l'eau à analyser est l'eau d'échange résiduelle. Il suffit de l'extraire de la solution diluée du dérivé préparé puis de la débarrasser des traces de ce dérivé qu'elle pourrait encore contenir. Le processus d'extraction varie sensiblement selon l'opération d'échange pratiquée mais se ramène toujours à une distillation à basse température.

Pour une ultime purification nous avons adopté la technique de SCHLOERB (14) qui consiste essentiellement à distiller, sous pression réduite dans un appareil approprié, l'eau lourde sur des traces de permanganate de potassium.

b) *Analyse isotopique de l'eau lourde.*

La méthode du picnomètre et la méthode de flottation, qui toutes deux présentent des avantages, n'ont pas été retenues

car elles exigent une quantité de l'échantillon à analyser trop importante (15, 16).

BARBOUR et HAMILTON (17) ont montré qu'on peut déterminer la densité d'un liquide de façon satisfaisante en mesurant le temps de chute d'une goutte de dimensions connues dans un milieu non miscible. Le milieu doit avoir une viscosité assez faible et son poids spécifique doit être à peine plus faible que celui de l'échantillon. En première approximation, on admet que la chute de la goutte suit la loi de Stokes : une sphère de dimensions restreintes qui tombe en milieu d'une certaine viscosité acquiert une vitesse constante :

$$V = (2/9\eta)gr^2(d_1 - d_0)$$

dans cette équation :

V : vitesse stabilisée de la sphère
r : rayon de la sphère
g : accélération de la pesanteur
d₁ : densité de la sphère
d₀ : densité du milieu de chute
η : coefficient de viscosité du milieu.

Ce principe a été appliqué à la détermination du deutérium dans l'eau par VOGHT et HAMILTON (18) et la méthode a été améliorée successivement par KESTON (12) puis par SCHLOERB (14). C'est la technique décrite par SCHLOERB qui a été finalement adoptée. En résumé la technique consiste à tracer une courbe étalon du temps de chute en fonction du taux isotopique de l'eau lourde. Le temps de chute d'une goutte d'un échantillon inconnu donne, par référence à la courbe étalon, le taux isotopique cherché.

L'ensemble expérimental comprend :

— Un thermostat à 1/1 000 °C. Étant donné l'extrême sensibilité de la vitesse de chute à la densité, donc à la température du milieu de chute, celui-ci doit être thermostaté au 1/1 000° de degré. La température est lue sur un thermomètre de contrôle au 1/500 °C gradué de 27, 000 à 28, 000 °C.

— Un tube de chute vertical fixé sur un bâti anti-vibration qui contient le milieu de chute (o-fluoro-toluène, fraction de cœur de distillation du produit Eastman Kodak). Ce tube plonge en entier dans le thermostat au 1/1 000°. La vitesse de chute d'une goutte d'eau est mesurée en notant le temps mis par la goutte pour parcourir la distance entre deux repères gravés sur le tube.

— Une micropipette qui permet de former des gouttes d'un volume pratiquement constant. Les trois modèles proposés par ROSEBURY (19) WRIGHT (20) et SCHLOERB (14) ont été construits et expérimentés. C'est finalement le modèle de Schloerb qui a été retenu (fig. 2). Ce modèle tel que nous l'avons réalisé (*) permet de former successivement sept gouttes dont le volume est contrôlé directement. Il a été également fixé sur un châssis anti-vibration.

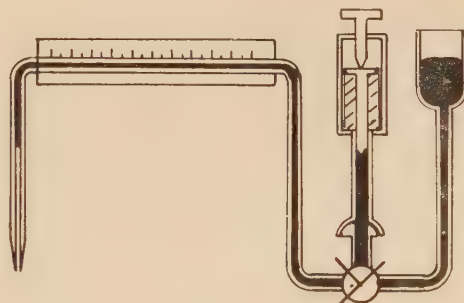


Fig. 2. — Micro-pipette de SCHLOERB.

c) *Courbes étalons (fig. 3).*

Pour chaque série d'analyses on trace une courbe étalon en portant le taux isotopique de l'eau en fonction de : $(1/\Sigma t_i - 1/\Sigma t_r)$. Σt_i représentant la somme des temps mis pour parcourir la distance entre les deux repères du tube de chute pour une série de n gouttes d'eau isotopique.

(*) Nous remercions M. R. HULINE pour la réalisation rapide de la partie mécanique.

Σt_r représentant la somme des temps pour une goutte d'eau de référence de taux isotopique nul ou très petit.

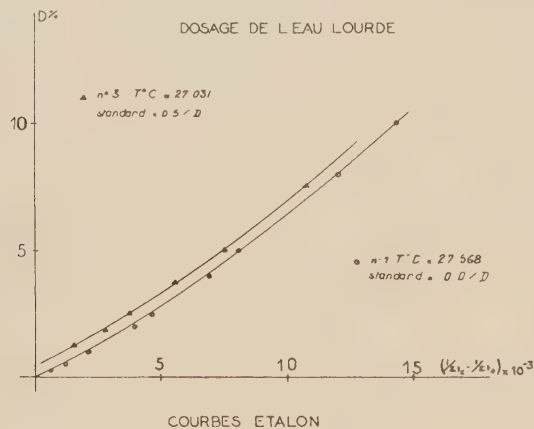


Fig. 3. — Dosage de l'eau lourde. Courbe étalon.

Par report de $(1/\Sigma t_e - 1/\Sigma t_r)$ sur la courbe étalon on obtient directement le taux isotopique de l'échantillon à analyser. La meilleure précision est obtenue lorsqu'on a des taux isotopiques compris entre 1 et 4 %. Il est toujours possible par une dilution convenable de ramener l'échantillon à un taux voisin de 2 %.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) LEWIS, *J. amer. chem. Soc.*, 1933, **55**, 3502.
- (2) BONHOEFFER, *Brown, Z. phys. Chem.*, 1933, **B 23**, 171.
- (3) BRODSKII, *Izvestiya Akad. Nauk. S.S.S.R.*, Division des sciences chimiques, 1948.
- (4) KOIZUMI et TITANI, *Bull. chem. Soc. Japan.*, 1948, **13**, 681.
- (5) INGOLD, RAISIN et WILSON, *J. chem. Soc. London*, 1936, 1637.
- (6) KOIZUMI, *Bull. chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 353.
- (7) P. A. SMALL et J. H. WOLFENDEN, *J. chem. Soc.*, 1936, 1811.
- (8) A. H. MELDRUM et POTEI, *J. Indian chem. Soc.*, 1928, **5**, 91.
- (9) H. C. BROWN et C. GROOT, *J. amer. chem. Soc.*, 1942, **64**, 2223.
- (10) TCHUGAEFF, *Ber.*, 1902, **35**, 3912.
- (11) ZEREWITINOF, *Ber.*, 1907, **40**, 2023; 1908, **41**, 2233.
- (12) A. S. KESTON, D. RITTENBERG et R. SCHOENHEIMER, *J. biol. Chem.*, 1937, **122**, 227.
- (13) J. KIRSHENBAUM, *SAM. Report. A. Nov.*, 4, 1942, **359**.
- (14) P. R. SCHLOERB, B. J. FRIIS-HANSEN, I. S. EDELMAN, B. B. SHELDON et F. D. MOORE, *J. Laboratory and Clinical Medicine*, 1951, **37**, 4, 653.
- (15) J. KIRSHENBAUM, J. GRAFF et H. FORSTAT, *SAM. Report, A.*, 1945, 2193.
- (16) A. B. LAMB et R. E. LEE, *J. amer. chem. Soc.*, 1913, **35**, 1666.
- (17) H. G. BARBOUR et W. F. HAMILTON, *Am. J. Physiol.*, 1924, **69**, 654; *J. biol. Chem.*, 1926, **69**, 625.
- (18) E. VOGHT et W. F. HAMILTON, *Am. J. Physiol.*, 1935, **113**, 135.
- (19) F. ROSEBURY et W. E. van HEYNIGEN, *J. Eng. chem. Anal. Ed.*, 1942, **14**, 363.
- (20) M. M. WRIGHT, *Trail Report 3. SAM Report 100 XR 216*, June, 1942.

DEUXIÈME PARTIE

ETUDE THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS ASSOCIÉES ISOTOPIQUES

La présence de liaisons hydrogènes dans une solution modifie notablement le comportement thermodynamique [cf. notamment (1)] par rapport à la solution régulière. Mais les nombreux facteurs qui interviennent ne sont pas commodes à séparer. En remplaçant systématiquement l'hydrogène par du deutérium on obtient un système dont la nature chimique n'est pas modifiée, c'est-à-dire dans lequel la structure des molécules et la nature des forces inter-moléculaires restent les mêmes tandis que l'intensité de ces forces peut, semble-t-il, varier dans une certaine mesure. Il nous a paru intéressant de déterminer expérimentalement l'importance d'éventuelles variations notamment dans le domaine de la démixtion en complétant des données de la littérature (2, 3) et dans le domaine des tensions de vapeur pour lequel, à notre connaissance, il n'existe encore aucune donnée expérimentale.

CHAPITRE PREMIER

EFFET ISOTOPIQUE SUR LA DÉMIXTION DE SOLUTIONS ASSOCIÉES

1. — Introduction.

Le phénomène d'association ne peut à lui seul rendre compte de la démixtion. Néanmoins son rôle est très important. D'après PRIGOGINE (1), dans le cas où un seul des constituants est associé et en faisant l'hypothèse que χ_A varie peu avec la concentration au voisinage du point critique, on peut écrire :

$$\frac{2}{RT_c} \frac{\alpha}{(N_A)_c(N_B)_c} = \frac{1/(\chi_A)_c}{(N_A)_c(N_B)_c \left(\frac{(N_A)_c}{(\chi_A)_c} + (N_B)_c \right)} \quad (1)$$

avec les notations :

T_c : température critique de démixtion ;
 χ_A : degré moyen d'association défini par :

$$\chi_A = \frac{\sum \gamma C_{A\gamma}}{\sum C_{A\gamma}}$$

N_A : fraction molaire du constituant A ;
 α : constante (1, 4).

Dans cette relation, T_c et $(N_A)_c$ peuvent être déterminés expérimentalement.

D'autre part :

$$1 - 3(N_A)_c + 2 \frac{\alpha}{RT_c} (N_A)_c^2 (N_B)_c = 0$$

En combinant ces deux relations, on tire :

$$(\chi_A)_c = \frac{2 - 3(N_A)_c}{4 - 3(N_A)_c - \frac{1}{(N_A)_c}} \quad (2)$$

Les données d'une expérience de démixtion sont donc suffisantes en principe pour atteindre $\frac{\alpha}{RT_c}$ et montrer que l'association se traduit par un abaissement de la valeur de α .

II. — Étude expérimentale.

Signalons dans la littérature deux études déjà anciennes de HALL et TIMMERMANS (2, 3) sur la démixtion du système eau lourde-phénol, et une plus récente (5).

a) Système deutéro-phénol-oxyde de deutérium.

Afin de vérifier l'effet isotopique déjà observé par TIMMERMANS et HALL, sur la température critique de dissolution supérieure, (que nous écrirons désormais TCDS), du système eau-phénol, nous avons mis au point une semi-micro-méthode de détermination du point de trouble. Nous avons choisi d'opérer en tubes scellés pour les deux raisons principales suivantes :

α) Les températures d'expériences allant jusqu'à près de 80 °C, on doit, à l'air libre, s'attendre à une variation non négligeable de la concentration pendant le temps d'expérimentation.

β) L'humidité atmosphérique peut amener une variation de composition isotopique.

Admettant, *a priori*, que seul l'hydrogène hydroxylique intervient dans la variation de la TCDS par effet isotopique, nous n'avons pas envisagé de deutérer les positions nucléaires.

HALL, WENTZEL et SMITH, puis TIMMERMANS, ont étudié la variation de TCDS en fonction de la concentration isotopique de l'eau introduite dans le système. Les premiers auteurs n'ont pu atteindre une concentration de 100 % mais ont pensé obtenir une valeur de 100 % D par extrapolation. TIMMERMANS, opérant avec de l'eau lourde à 100 %, trouve une valeur expérimentale supérieure à la valeur extrapolée de HALL ($\Delta T = 11,8^\circ$ et $12,25^\circ$ respectivement).

Cependant, un système qui contient 36,6 % de phénol

ordinaire et 64,4 % d'oxyde de deutérium n'est pas un système isotopique pur. Par le jeu d'échange des hydrogènes hydroxyliques on a en réalité 94,43 % D.

Si nous admettons, en première approximation, que la variation de TCDS en fonction de la concentration en deutérium est linéaire, avec un écart de 12,25° pour une variation de composition de 94,43 %, la variation pour 100 % devrait être: 12,9°.

Les variations de TCDS en fonction de la pression sont inférieures aux erreurs expérimentales dans le domaine des pressions étudiées, il est donc légitime de les négliger (6).

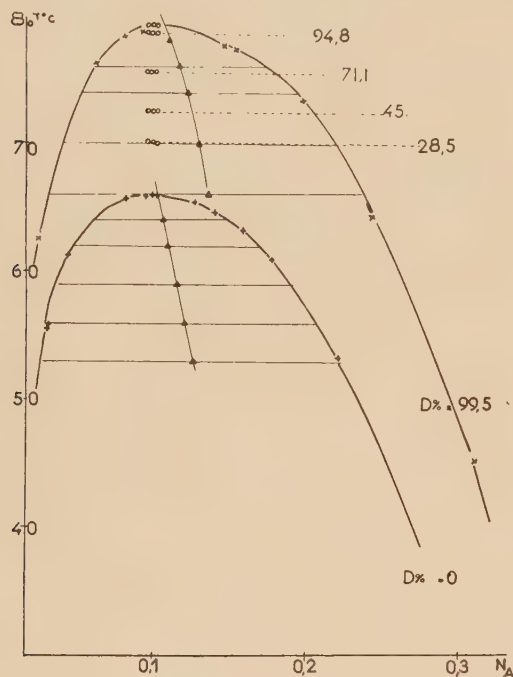


Fig. 1. — Démixtion du système eau-phénol, oxyde de deutérium-deutéro-phénol.

Nous avons obtenu la courbe de démixtion du système deutéro-phénol-oxyde de deutérium réalisant un système isotopique pratiquement pur et refait également l'étude du système eau-phénol à titre de référence. D'autre part,

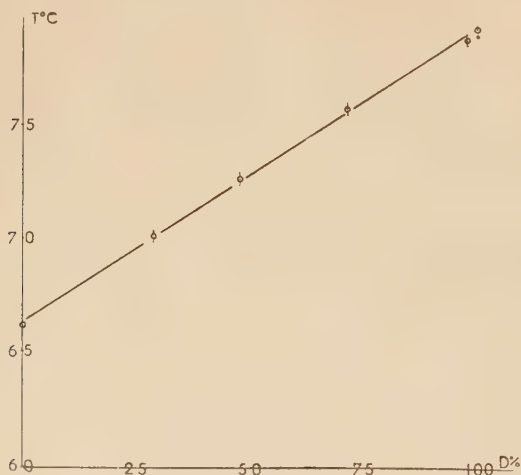


Fig. 2. — Variation de la TCDS en fonction du taux de deutération du système eau-phénol.

pour une série de systèmes diversement deutérés, les températures critiques de démixtion supérieures ont été déterminées (fig. 1).

L'effet isotopique se manifeste très nettement par un relèvement de la TCDS en fonction de la concentration du deutérium. D'après la figure 2, on voit que la variation: $T_c = f(D\%)$ est pratiquement linéaire. Les diverses valeurs trouvées sont: 66,1 °C ($\pm 0,1$) pour la TCDS du système eau-phénol correspondant à une composition critique de 0,098 ($\pm 0,002$) en fraction molaire. Pour le système isotopique, ces valeurs sont respectivement: (79,1 °C ($\pm 0,1$) et 0,097 ($\pm 0,003$). Le relèvement de la TCDS atteint donc 13,0°. Un éventuel déplacement de la composition critique, s'il existe, est de toute façon très faible.

b) Système deutéro-méthanol-cyclohexane.

Nous avons vu le rôle joué par la substitution isotopique dans la démixtion et l'élévation de la TCDS qui en résulte dans le système eau-phénol. Mais ce système est très complexe en ce sens que l'eau est un système associé, et qu'on se trouve de plus en présence de phénomènes d'associations mutuelles entre les deux constituants. Afin de simplifier le phénomène, nous avons fait appel à un système comprenant un constituant associé avec lui-même en solution dans un solvant neutre. C'est un système bien étudié pour lequel on connaît l'influence remarquable de traces d'eau sur la TCDS.

Dans les systèmes voisins: méthanol-*n*-hexane et méthanol-hexane du pétrole. SUHRMAN (7) a montré que $\Delta TCDS$ est proportionnel à la valeur du troisième constituant, ajouté en quantités toujours faibles; donc $\Delta TCDS$ est une fonction simple de l'association et le coefficient $\Delta TCDS$ par mole de substance ajoutée est de 0,886° pour l'eau et - 0,703° pour le tétrachlorure de carbone par exemple.

Afin de vérifier l'influence de l'eau (impureté), nous avons fait l'étude expérimentale d'un système contenant environ 4/1000 d'eau en mole. Ceci nous permet, par comparaison avec les systèmes anhydres d'affirmer que ceux-ci sont bien purs.

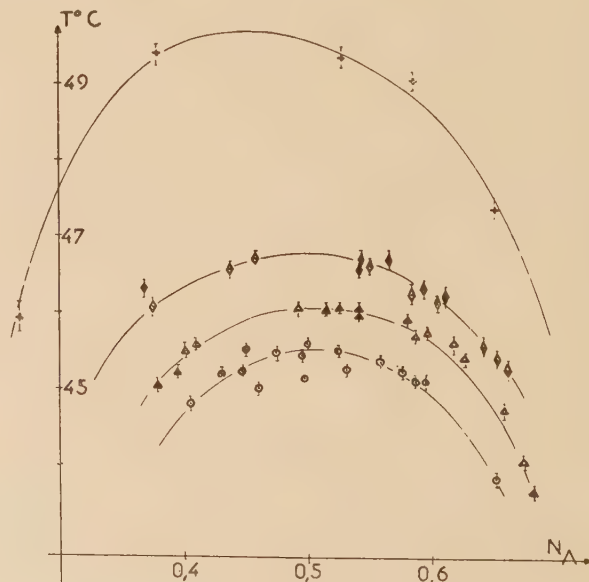


Fig. 3. — Démixtion du système méthanol-cyclohexane, deutéro-méthanol-cyclohexane. + système à 4/1 000 d'eau, $\odot$ taux isotopique du méthanol 0 % D. $\triangle$ 50 % D environ. $\diamond$ 100 % D environ.

Malgré toutes les précautions rapportées d'autre part il s'est avéré très difficile d'éviter la dispersion des points expérimentaux. Nous avons donc concentré les données principalement sur le sommet de la courbe au voisinage du point critique. Les mesures pour chaque taux isotopique ayant été faites en trois séries indépendantes, on vérifie que les points se placent bien sur une même courbe (fig. 3).

La courbe de démixture du système méthanol-cyclohexane se montre très aplatie et centrée sur la composition critique 0,5 en fraction molaire. La TCDS est de 45,4 °C ($\pm 0,2$). Pour le système isotopique deutéro-méthanol-cyclohexane nous avons 46,6 °C ($\pm 0,2$), la composition critique restant au voisinage de 0,5 N_A . Pour un système intermédiaire la TCDS se trouve à la valeur de 46,0 ($\pm 0,2$). Le relèvement de la TCDS par substitution isotopique est donc beaucoup plus faible que dans le système précédent, et paraît linéaire dans la limite des erreurs expérimentales (fig. 4).

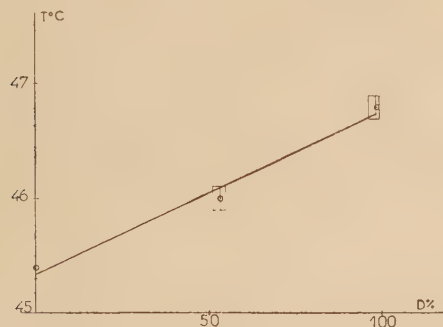


Fig. 4. — Système méthanol-cyclohexane. Variation de la TCDS en fonction du taux de deutération du méthanol.

Par contre le système ternaire eau-méthanol-cyclohexane, contenant aussi peu d'eau que 4/1000 en fraction molaire montre un relèvement considérable de la TCDS et un déplacement notable de la composition critique vers un titre plus faible en constituant associé.

III. — Discussion.

Les deux systèmes choisis diffèrent très sensiblement dans leur comportement vis-à-vis de la substitution isotopique. En fait le système eau-phénol montre un modèle d'association dans lequel on a à la fois des complexes homogènes en A et en B et des complexes hétérogènes $AnBm$. Si on admet que l'association solvant-soluté favorise la dissolution on pourrait conclure, du relèvement de la TCDS du système eau-phénol, que la liaison deutérium est plus faible que la liaison hydrogène; par contre on ne pourrait s'expliquer le relèvement de la TCDS du système deutéro-méthanol-cyclohexane. Il est plus vraisemblable que la deutération renforce l'association et que dans le système eau-phénol le renforcement de l'effet énergétique est beaucoup plus important entre molécules de même nature qu'entre molécules de nature différente. Le rôle de l'eau a été souligné par RABINOVITCH (5). Il se manifeste dans le ternaire étudié. Si nous rappelons les conditions de démixture de la solution régulière :

$$(N_A)_c = 0,5$$

$$T_c = \frac{\alpha}{2R}$$

le déplacement de $(N_A)_c$ et l'élévation de la TCDS sont en accord avec les conclusions de PRIGOGINE relatives à la démixture des solutions associées (4).

D'après la relation (2) on devrait pouvoir déduire de χ_A la composition critique. Or on aurait ici $\chi_A \simeq 1$, c'est-à-dire pas d'association du méthanol ordinaire ou deutéré, ce qui paraît surprenant. Considérons plutôt que α (représentant toutes les interactions autres que le phénomène d'association) reste le même pour un système deutéré. D'après la relation (1) et selon le signe de la dérivée de $T_c = f(\chi_A)$, $(N_A)_c$ ne variant pas sensiblement par deutération, on voit que le relèvement de la TCDS traduit directement un accroissement de χ_A , au moins pour ceux des systèmes pour lesquels un seul des constituants est associé. L'effet isotopique vérifie donc au moins qualitativement l'influence de l'association par liaison hydrogène sur la démixture.

IV. — Conditions expérimentales.

Système deutéro-phénol-oxyde de deutérium.

Le deutéro-phénol est préparé par trois échanges successifs en présence d'oxyde de deutérium. Le taux isotopique mesuré par analyse de l'eau lourde d'échange résiduelle est de 98,5 % D environ, ce qui fait un système isotopique de 99,5 % D ($\pm 0,5$ %, pour tenir compte des diverses causes de dédeutération incontrôlables).

Les mesures ont été faites par observation du point de trouble en opérant en tube scellé sous la pression de vapeur saturante.

Efin d'éviter des erreurs dues au fait que le phénol est très hygroscopique d'une part, et à la possibilité d'échanges isotopiques d'autre part, on opère de la façon suivante :

Chaque composition donnée est constituée en cassant dans un tube scellé, dans lequel on a préalablement fait le vide, deux ampoules contenant les quantités correspondantes de phénol et d'oxyde de deutérium. Les tubes utilisés sont pris dans des tubes à essai soigneusement nettoyés et séchés. On y introduit les deux petites ampoules correspondantes, on scelle le tube sur une rampe à vide, on dégaze et on ferme le tube en le détachant, le vide étant d'environ 10^{-2} mm Hg. Il est commode de casser l'ampoule d'eau par immersion du tube dans un mélange réfrigérant. L'ampoule de phénol se casse aisément par chauffage à la température de fusion du phénol.

Pour avoir une bonne lecture, le thermostat est stabilisé tous les 5/100° de degré (température décroissante). On cesse l'agitation du tube quand l'équilibre est atteint et on observe le liquide avec un éclairage latéral. La température du point de trouble est considérée comme juste à 1/10° de degré près.

Système deutéro-méthanol-cyclohexane.

La plus grosse difficulté réside dans l'élimination complète de l'eau du système pendant tout le cours des opérations. Pour éviter toute contamination au cours de la détermination des températures des points de trouble, nous avons opéré dans des petits tubes fermés par un robinet parfaitement étanche. Le remplissage se fait à l'aide de l'appareil schématisé d'autre part (fig. 5).

a) Description de l'appareil.

En A, se fait la distillation du cyclohexane et le premier temps de remplissage de l'ampoule à démixture. En B, se fait la déshydratation du méthanol et la distillation, le deuxième temps du remplissage de l'ampoule et, éventuellement, l'addition d'un troisième constituant.

Partie A. — Elle se compose d'un ballon (a) avec col de remplissage indépendant, réfrigérant à reflux (b) et réfri-

gérant descendant (c). A la suite, se trouve une burette (d), graduée en 1/10 de cm³. A la base, un robinet permet d'accumuler le liquide dans la burette et d'en prélever à volonté pendant la distillation. Un robinet à trois voies met en communication la base de la burette avec sa partie supérieure, d'une part, et avec une pompe à vide, d'autre part, par l'intermédiaire d'un tube de desséchant efficace

ouvert sur l'atmosphère. Lorsqu'on veut introduire un troisième constituant dans le système, le réservoir (2) est pesé vide, puis avec une certaine quantité du constituant ajouté et enfin, après distillation de la quantité voulue de méthanol.

d) Remplissage des ampoules.

L'ampoule est pesée vide, puis ajustée sur le rodage (h). Par le robinet (f), on fait le vide pendant un certain temps, pour enlever toute trace d'humidité. Le robinet (f) est fermé et on admet une quantité déterminée de cyclohexane. Le robinet (i) est fermé et (f) ouvert sur la pompe à vide, pour enlever le cyclohexane qui aurait pu couler sur la partie ouverte de l'ampoule à demixtion. Enfin par (g) et (f), on rétablit la pression atmosphérique, et l'ampoule est pesée à nouveau. On opère de même pour l'introduction du méthanol. Le vide utilisé est un vide partiel de 5 mm Hg.

e) Préparation du deutéro-méthanol.

Nous avons procédé par échange, comme dans le cas du phénol. Cependant, ici l'opération est simplifiée par le fait que la séparation se fait aisément par simple distillation sur une colonne efficace.

α) Méthanol deutéré à 50 % environ.

Nous avons mis en mélange 70 cm³ de méthanol et 20 g d'oxyde de deutérium à 99,6 % dans le ballon I. Le méthanol est distillé dans le ballon II du système utilisé précédemment pour dessécher le méthanol ordinaire.

Ce ballon contient la quantité nécessaire de magnésium en tournures bien sec (0,9 g). La réaction de formation de magnésie et méthylate de magnésium s'amorce sans chauffage et procède d'abord lentement, puis s'accélère et est pratiquement terminée en 3 h. Le point d'ébullition du méthanol deutéré à 50 % environ est de 65 °C. (Point d'ébullition du méthanol léger: 64,7 °C).

β) Méthanol deutéré à 100 % environ

On procède exactement de la même façon en plaçant en mélange, dans le ballon (I), 20 cm³ de méthanol deutéré à 50 % recueilli dans l'opération précédente et 40 g d'oxyde de deutérium. Le méthanol deutéré à 100 % distille à 65,3 °C; il est recueilli dans le ballon (II) sur 0,25 g de magnésium.

L'analyse isotopique fait apparaître un taux de deutération de 97,5 % (± 0,5) et 59,0 % (± 1) pour les deux deutéro-méthanols préparés.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) I. PRIGOGINE et R. DÉFAY, *Thermodynamique chimique*, Chap. xxvi. Desoer, Liege, 1950.
- (2) H. HALL, F. WENTZEL et SMITH, *J. amer. chem. Soc.*, 1934, 56, 1822.
- (3) J. TIMMERMANS et G. POPPE, *C.R.*, 1935, 201, 524.
- (4) I. PRIGOGINE, 3^e Congrès National des Sciences, Bruxelles, Juin 1950.
- (5) I. B. RABINOVITCH, V. D. FEDOROV, N. P. PASHKIN, M. A. AVDESNIK et N. Ja. PIMENOV, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1955, 105, N° 1, 108.
- (6) M. van der LEE, Dissertation Amsterdam, *Z. f. Phys. chem.*, 1900, 33, 622.
- (7) VON R. SUHRMANN et R. WALTER, *Abhandl. der. Braunschweigischen, Wissenschaftlichen Gesellschaft.*, 1951, 111, 135.

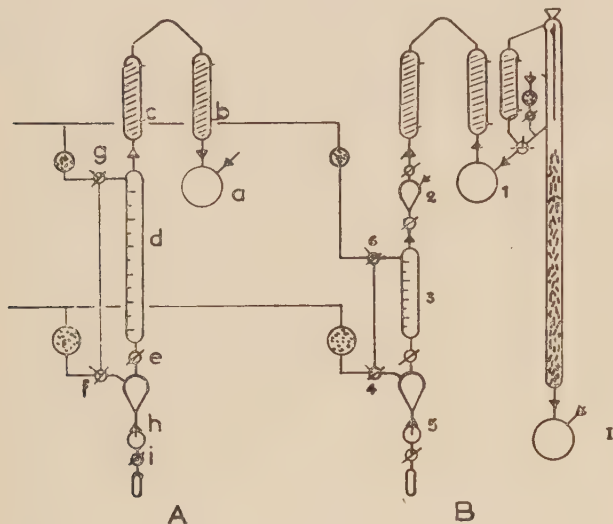


Fig. 5. — Préparation des mélanges méthanol-cyclohexane. Schéma de l'appareillage.

(perchlorate de magnésium et actigel). Sur le rodage, en (h), s'adapte l'ampoule à demixtion. Le liquide s'écoule par un petit tube effilé qui plonge dans la partie supérieure de l'ampoule à demixtion. Les robinets (e) et (i) sont sans graisse (robinets en « téflon »). Le robinet à trois voies (g) met en communication la partie supérieure de la burette avec la partie inférieure, d'une part, et avec l'atmosphère, d'autre part, par l'intermédiaire d'un tube desséchant.

Partie B. — Elle est construite sensiblement de la même manière. Cependant, entre le réfrigérant descendant et la burette réservoir, se trouve un petit réservoir, fermé en haut et en bas par des robinets sans graisse, adapté au reste par des rodages.

Dans ce réservoir, se fait le mélange du troisième constituant au méthanol.

Afin d'éviter le contact avec la graisse des rodages, ceux-ci sont inversés, le liquide s'écoule par une courte pipette scellée dans l'axe, évitant ainsi le ruissellement le long des parois du rodage.

b) Distillation du cyclohexane.

Le cyclohexane est d'abord déshydraté sur chlorure de calcium pendant plusieurs jours, puis introduit dans le ballon (a), il est distillé lentement sur perchlorate de magnésium, le robinet (e) étant fermé et (g) ouvert sur l'atmosphère.

c) Distillation du méthanol.

Dans le ballon (II), on introduit 2,5 g de magnésium en tournures bien propre et 200 cm³ de méthanol à 99,5 % environ. On chauffe sous reflux pendant plusieurs heures, puis on distille dans la burette (3), le robinet (6) étant

CHAPITRE II

II. — Étude expérimentale.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'EFFET ISOTOPIQUE
SUR LES TENSIONS DE VAPEUR
D'UNE SOLUTION ASSOCIÉE

I. — Introduction.

Dans l'hypothèse de la solution idéale associée la solution est considérée comme un mélange de monomolécules et de complexes. Une telle solution est donc idéale dans la mesure où on peut négliger les écarts à l'idéalité provenant des différences de dimensions et de formes des molécules.

Examinons le cas d'une solution binaire dans laquelle le constituant A seul est associé. Dans un système de référence dissymétrique formé par une solution très diluée de A dans B nous avons notamment (1) :

$$f_A = \beta_A \frac{1}{\frac{N_A}{\chi_A} + N_B} \quad (1)$$

et d'autre part :

$$\frac{f_A}{f_B} = \beta_A \quad (2)$$

Dans ces deux relations nous avons :

f_γ : coefficient d'activité du constituant γ ;
 N_γ : fraction molaire du constituant γ ;
 χ_γ : degré moyen d'association;
 β_γ : fraction de molécules γ à l'état de monomolécules.

On voit donc par l'intermédiaire de la relation (2) la possibilité de tirer des informations sur la valeur de χ_A à partir de f_A c'est-à-dire par l'étude des tensions de vapeur.

En réalité la relation (2) n'est pas toujours vérifiée ce qui ne saurait surprendre, les écarts traduisant les interactions diverses qui ne rentrent pas dans le cadre de l'association (3, 4). Il n'en sera pas tenu compte dans cette première étude.

A notre connaissance l'effet isotopique sur les tensions de vapeur s'était limité jusqu'à présent à l'étude des corps purs. Dans le cas de solutions binaires associées on ne peut s'attendre à des effets très importants; d'autre part on ne peut disposer que de petites quantités de substances, de ce fait le choix des méthodes expérimentales se trouve assez limité.

Nous avons adopté la méthode statique avec d'importants aménagements imposés par la nature du problème particulier à traiter.

Cette méthode ne donne que la pression totale. Plusieurs méthodes ont été proposées pour en déduire les coefficients d'activité f_A et f_B [cf. notamment (5, 6, 7, 8, 9)].

En négligeant la pression partielle du constituant associé (phénol) nous avons (10) :

$$f_B = \frac{P}{P_B^0 N_B}$$

Prenant alors la relation de DUHEM-MARGULES sous la forme :

$$N_A \left(\frac{\partial \log f_A}{\partial N_B} \right)_{T,P} + N_B \left(\frac{\partial \log f_B}{\partial N_B} \right)_{T,P} = 0$$

nous pouvons déduire f_A par exemple par intégration graphique de

$$\frac{d \log f_A}{d N_B} = - \frac{N_B}{N_A} \frac{d \log f_B}{d N_B}$$

Le système phénol-tétrachlorure de carbone a été utilisé pour cette étude parce qu'il permet de poser $P = P_B$ au moins en première approximation (13).

a) Justification de la technique expérimentale.

La méthode statique présente divers avantages : possibilité de s'adapter en semi-micro-méthode, certitude d'atteindre l'équilibre, détermination très précise de la température et de la pression d'équilibre. En principe, dans une enceinte de volume réduit dans laquelle on a fait le vide, on constitue un mélange liquide homogène de composition connue. Un manomètre à mercure, en communication avec l'enceinte, donne la pression de vapeur en équilibre avec ce mélange. Il suffit de mesurer successivement la pression d'équilibre d'un assez grand nombre de solutions de composition croissante pour tracer une courbe isotherme de la pression totale en fonction de la concentration. Or, ne pouvant reproduire à coup sûr des systèmes de taux isotopiques constants (principalement à cause de la dé deutération), nous avons cherché à tracer une même isotherme avec le même échantillon de phénol deutéré introduit en plusieurs fois dans la solution réalisant ainsi autant de concentrations croissantes. Cette méthode a d'autre part l'avantage de tracer l'isotherme avec un seul échantillon de solvant. Considérant en effet que la pression de vapeur du tétrachlorure de carbone pur peut varier de 2 mm Hg parfois d'une expérience à l'autre (*), (probablement par suite de gaz dissouts ou enfermés dans les ampoules de solvant), par l'utilisation d'un seul échantillon, on supprime une cause de dispersion des points sur la même isotherme.

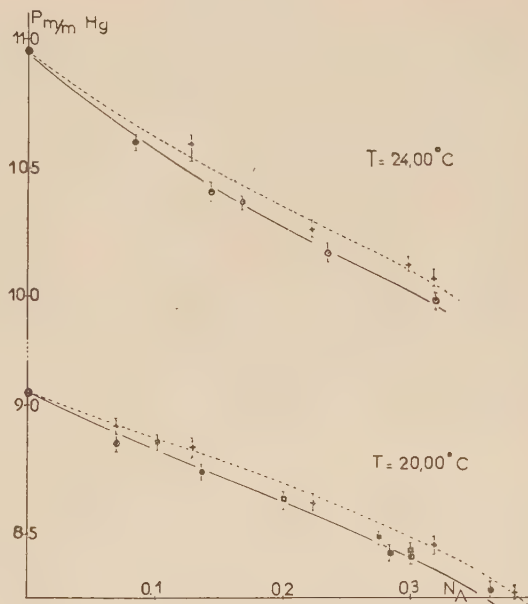


Fig. 1 et 2. — Isothermes des tensions de vapeur des systèmes phénol-tétrachlorure de carbone et deutéro phénol tétrachlorure de carbone

— 0 % D. 85 % D $\pm$ 5.

Les températures sont mesurées à 0,01 près.

(*) Les valeurs de la littérature montrent également de telles variations : on relève à 20 °C 94,3 mm Hg d'après Rex (1906) et 89,55 mm Hg d'après Young (1910) (2).

En revanche, on ne peut obtenir qu'un nombre limité de points pour chaque isotherme. Le détail de la manipulation est décrit plus loin.

b) Résultats expérimentaux.

Nous avons obtenu pour deux températures (20 et 24 °C ± 0,01) les isothermes relatives au système ordinaire et à deux systèmes isotopiques aux taux respectifs de deutération de 35 % (± 5) et 85 % (± 5) (fig. 1 et 2). L'erreur sur P est au maximum de ± 0,3 mm Hg. Il paraît difficile de faire entrer les écarts observés entre les différents systèmes isotopiques dans l'erreur expérimentale. La substitution de l'hydrogène du groupement hydroxyl-ique par du deutérium a pour effet d'élever un peu la pression totale, c'est-à-dire dans le cas présent, d'augmenter l'écart à l'idéalité.

A partir de ces données expérimentales nous avons calculé pour un domaine restreint de concentration (0 à 0,250 N_A) le coefficient d'activité des constituants ainsi que le rapport: f_A/f_B en prenant des compositions arbitraires régulièrement espacées sur l'isotherme et non sur les points expérimentaux eux-mêmes.

III. — Discussion.

Les valeurs calculées montrent en nous référant à la relation (2) qu'à concentration égale le phénol deutéré présente moins de monomolécules que le phénol ordinaire. Parallèlement à la relation (1) on a :

$$f_B = \frac{1}{\frac{N_A}{\chi_A} + N_B}$$

Le coefficient d'activité du solvant tiré directement de la pression totale dans le cas présent est une mesure directe du degré moyen d'association χ_A . Il reste donc évident, pourvu que l'on admette que les écarts entre les courbes de pression de vapeur sont dûs principalement à l'effet isotopique, que celui-ci traduit un degré moyen d'association supérieur pour le phénol deutéré par rapport au phénol ordinaire. A concentration égale la différence paraît être de l'ordre de 20 %. Cependant les valeurs trouvées s'accordent mal avec celles de la littérature obtenues par spectroscopie infrarouge (11). Ceci peut s'expliquer parce qu'une très faible erreur sur la pression totale se répercute par une énorme incertitude en valeur relative sur f_A . Nous considérons donc comme acquis seulement le fait que cette série d'expériences attire l'attention sur un éventuel effet isotopique.

Nous avons admis que la relation :

$$\frac{f_A}{f_B} = \beta_A$$

était satisfaite dans le cas du système phénol-tétrachlorure de carbone. En réalité, BONO (13) a montré qu'il apparaît un petit écart systématique pour des concentrations supérieures à 30 % en substance hydroxylée. Il serait intéressant en principe de voir comment se répartit l'effet isotopique entre les grandeurs thermodynamiques d'excès et les grandeurs résiduelles définies par PRIGOGINE, MATHOT et DEMYSTER (10). L'étude spectroscopique que nous rapportons d'autre part permet d'atteindre directement β_A . Cependant si nous avons réussi à obtenir une composition isotopique constante pour le tracé d'une isotherme des tensions de vapeur, il n'a pas été possible de faire de même dans l'étude spectroscopique, les facteurs de dédeutération étant plus nombreux. De plus, l'écart observé est faible et l'effet isotopique sur cet écart sera certainement bien plus petit que les incertitudes expérimentales.

Il semble prématuré dans l'état actuel de notre technique d'appliquer nos données à ce problème.

IV. — Conditions expérimentales.

a) Préparation et purification des produits.

Le tétrachlorure de carbone, purifié par distillation, est dégazé et mis en ampoules sous vide. Le deutéro-phénol a été préparé par échange avec de l'oxyde de deutérium à 99,66 % et séparé par trois distillations successives sous pression réduite à l'abri de l'atmosphère. Le produit de la troisième distillation est très soigneusement dégazé et mis en ampoules qui sont immédiatement scellées. Une partie effilée permet de les sceller sans introduire d'air. Un même échantillon de deutéro-phénol remplit toute une série de cinq à sept ampoules qui serviront pour la même isotherme, garantissant ainsi un taux isotopique constant.

b) Préparation d'un tensimètre (*).

Le tensimètre proprement dit se compose d'un petit réservoir de 10 à 20 cm³ de capacité sur lequel sont fixés cinq à sept petits compartiments tubulaires contenant chacun une ampoule de phénol pesée et tarée, maintenue en place par un petit renflement à la partie inférieure du tube. L'un des compartiments met l'ensemble en communication avec un manomètre à mercure classique.

L'ensemble manomètre-réservoir est scellé sur une rampe à vide (fig. 3). Le vide étant fait dans l'ensemble on distille une quantité suffisante de mercure dans le manomètre. Dans une annexe A, l'ampoule de tétrachlorure pesée et tarée est congelée, brisée par une masse magnétique et distillée quantitativement dans le réservoir B en plaçant un bain d'azote liquide en B. Le tensimètre ainsi préparé est détaché par scellement en « a » sous vide (le vide obtenu est de 10⁻³ à 10⁻⁵ mm Hg).

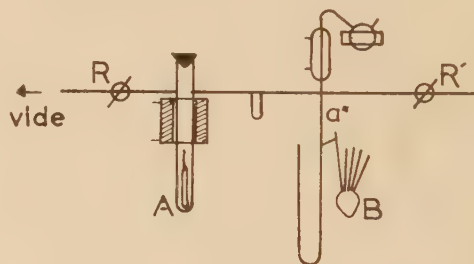


Fig. 3. — Schéma d'appareillage pour la préparation des tensimètres.

c) Tracé d'une isotherme.

Le tensimètre est plongé dans un thermostat à 1/100 °C. La dénivellation du mercure donne la pression du solvant pur. Une première ampoule est cassée par chauffage local d'un des compartiments, réalisant une première composition du système dont on détermine la tension de vapeur de la même façon. En cassant successivement toutes les ampoules on peut tracer l'isotherme avec la certitude d'avoir un taux isotopique constant.

Il est parfois difficile de sceller les ampoules sans enfermer une petite bulle d'air, dans ce cas une correction simple peut être faite de la façon suivante : l'ampoule ayant été cassée et le mélange bien homogénéisé, le réservoir est

(*) La technique dont nous avons dérivé celle-ci a été décrite en détails par BONO (13).

plongé dans l'azote liquide. A cette température on admet que la tension de vapeur des constituants est nulle. Si le manomètre présente une dénivellation, on applique la correction correspondante ramenée à 20 et 24 °C.

La pression est lue par deux visées au cathétomètre à 0,1 mm (imprecision due à la forme irrégulière du ménisque). On applique encore une correction de hauteur manométrique ramenant la hauteur de colonne de mercure à sa valeur de 0 °C, à l'aide de la table de J. H. PERRY (12).

BIBLIOGRAPHIE.

(1) I. PRIGOGINE et R. DEFAY, *Thermodynamique chimique*, Desoer, Liege, 1950.

(2) J. TIMMERMANNS, *Table des Constantes Physico-chimiques*, Elsevier, New-York, 1950.

(3) I. PRIGOGINE et A. DESMYTER, *Trans. Faraday. Soc.*, 1951, **47**, 1137.

(4) J. HUET, R. PHILIPPE et D. BONO, *Bull. Soc. chim. belg.*, 1953, **62**, 436.

(5) N. I. JOURKOWSKY, *Bull. soc. chim. belg.*, 1934, **43**, 299.

(6) O. REDLICH, KISTER, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 505.

(7) C. BOISSONNAS, *Helv. chim. Acta.*, 1939, **22**, 541.

(8) J. A. BARKER, *Australian, J. of Chem.*, 1953, **6**, 207.

(9) V. MATHOT, L. A. K. STAVELEY, J. A. YOUNG et N. G. PARSONAGE, *Trans. Far. Soc.*, 1956, **52**, 1488.

(10) I. PRIGOGINE, V. MATHOT et A. DESMYTER, *Bull. Soc. chim. belg.*, 1949, **58**, 547.

(11) R. MECKE, *Zsch. Electrochem.*, 1948, **52**, 269.

(12) J. H. PERRY, *Chemical Engineers Handbook*, 365. McGraw Hill, New-York, 1950.

(13) D. BONO, *Thèse*, Paris, 1956.

TROISIÈME PARTIE

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES SOLUTIONS ASSOCIÉES ISOTOPIQUES

Introduction.

Dans le spectre d'absorption infrarouge donné par les alcools et les phénols, en solution dans le tétrachlorure de carbone par exemple, en postulant que la loi de Beer s'applique pour les groupements hydroxyles de monomolécules, il est possible de doser la proportion de monomolécules présentes, donc le rapport du nombre de molécules non associées au nombre total de molécules (1).

Il paraît donc plus aisé d'obtenir β_A par la technique spectroscopique. Nous avons rappelé dans l'étude thermodynamique des solutions associées comment la comparaison de β_A et de f_A/f_B peut donner une idée des interactions d'une origine autre que l'association entre complexes et molécules libres.

Les conditions de comparaison sont évidemment : le même taux isotopique, la même expression pour la concentration et la même température d'expérience.

a) Influence de l'expression de la concentration.

Il est d'usage d'exprimer la concentration d'une solution en fraction molaire. Cependant, dans toute étude spectroscopique où transitoirement s'introduit une longueur on est amené à utiliser la molarité ou concentration molaire.

En supposant la solution parfaite, on passe aisément de l'un à l'autre en utilisant la loi d'additivité des volumes :

$$C_A = \frac{1}{\frac{v_B}{N_A} + v_A - v_B}$$

avec

C_A : molarité

N_A : fraction molaire

v_A : volume molaire du soluté.

Cette loi n'étant pas vérifiée dans la pratique, nous avons obtenu C_A à partir de N_A graphiquement sur une courbe expérimentale des densités en fonction de la fraction molaire. On a alors :

$$C_A = \frac{d_m}{\frac{M_B}{N_A} + M_A - M_B}$$

Dans cette formule :

d_m : densité du mélange

M_A : masse moléculaire du soluté

B : indice relatif du solvant.

Toutes ces opérations se font bien entendu à une température donnée. Nous avons considéré que les courbes $d_m = f(N_A)$ sont les mêmes pour le phénol lourd et le phénol léger.

b) Influence de la température.

L'influence de la température se manifeste, non seulement sur le volume, mais également sur l'association. En gros, il est facile de constater qu'une élévation de température a pour effet de dissocier les complexes d'association ainsi qu'on pouvait s'y attendre.

Soit l'équation générale :

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Dans le domaine de température restreint, et dans la mesure où la chaleur spécifique des corps en réaction et des produits est voisine, on peut considérer ΔH comme constant d'où :

$$\log K = -\frac{\Delta H}{RT} + C$$

Or, d'après MECKE et KEMPTER (2) :

$$1/K = \frac{\beta_A C_A}{1 - \sqrt{\beta_A}} \quad \text{d'où} \quad K = \frac{1 - \sqrt{\beta_A}}{\beta_A C_A}$$

Il est donc facile de déterminer ΔH lorsqu'on peut tracer la courbe :

$$\log K = f(1/T)$$

qui est une droite si l'hypothèse faite précédemment est vérifiée.

c) Correction sur les valeurs de β_A pour les écarts de température.

Les mesures thermodynamiques ont été faites à 20 et 24 °C, par contre il est difficile, avec les cuves ordinaires, d'ajuster la température de l'expérimentation en spectroscopie; on ne peut que l'enregistrer.

Supposant ΔH déterminé, on a :

$$\log \left(\frac{1 - \sqrt{\beta_A}}{\beta_A C_A} \right) = -\frac{\Delta H}{RT} + C$$

En développant en série de Taylor, on trouve pour une valeur de la température ($T + t$) :

$$Y(T + t) = -\Delta H/RT + t(\Delta H/RT^2) - t^2(\Delta H/RT^3) + \dots + \text{Log } C_A + C$$

On a donc en négligeant les termes en t^2 et au delà :

$$\text{Log} \left(\frac{1 - \sqrt{\beta_A + h}}{\beta_A + h} \right) = -\Delta H/RT + t(\Delta H/RT^2) + \text{Log } C_A + C$$

d'où :

$$\text{Log} \left(\frac{\beta(1 - \sqrt{\beta_A + h})}{(\beta_A + h)(1 - \sqrt{\beta_A})} \right) = t(\Delta H/RT^2)$$

Si nous posons :

$$\sqrt{\beta_A} \simeq \sqrt{\beta_A + h}$$

il vient

$$\text{Log} \left(\frac{\alpha}{\beta_A + h} \right) = t(\Delta H/RT^2)$$

et finalement :

$$h = \beta_A \left(\frac{1 - e^{t(\Delta H/RT^2)}}{e^{t(\Delta H/RT^2)}} \right)$$

On voit que l'expression : $t(\Delta H/RT^2)$ a une valeur d'un ordre de grandeur de 1/20 et, connaissant ΔH déterminé ainsi qu'on l'a vu ci-dessus, on dispose donc d'un terme correctif approché : h , pour une valeur de β_A déterminée à une température voisine.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) I. PRIGOGINE, *Mémoire Acad. Roy. Belg. Cl. Sc.* XX, 1943, 28.
 (2) R. MECKE et KEMPTER, *Naturwiss.*, 1939, 27, 583.

CHAPITRE PREMIER

ASSOCIATION DES SOLUTIONS DE DEUTÉRO-MÉTHANOL ET DEUTÉRO-PHÉNOL

Introduction.

La substitution isotopique a été maintes fois employée pour résoudre le problème de l'attribution des bandes, notamment dans la zone des fréquences de déformation. [Cf. par exemple (1)] la dé deutération partielle ne gêne pas tant qu'il s'agit de repérer des fréquences. Lorsqu'on ne craint pas la dé deutération on peut aborder sans trop de complications expérimentales les études quantitatives. [Cf. notamment (2)]. Lorsque le composé deutéré est très instable comme c'est le cas des corps deutéroxylés, les précautions expérimentales les plus strictes ne sont mêmes pas suffisantes pour empêcher la dégradation de ces dérivés au cours des manipulations et mesures.

Nous avons néanmoins tenté d'interpréter les données expérimentales obtenues par étude spectroscopique dans la région des vibrations de valence de plusieurs séries d'échantillons à des taux de deutération différents. Les

nombreuses données théoriques et expérimentales sur la vibration de valence de l'hydroxyle ont été largement utilisées (3).

Selon SMITH et CREITZ (4) on peut dans une certaine mesure assigner à chaque type de perturbation par liaison hydrogène une fréquence caractéristique.

Nous avons appelé oscillateur non perturbé l'oscillateur OH appartenant à une molécule libre et nous le notons (OH). Une perturbation principale est celle qui affecte un oscillateur dont l'hydrogène participe à la formation du complexe (OH)' tandis que la perturbation secondaire (OH)'' met en jeu l'oxygène de l'oscillateur. Si les deux atomes participent à la formation du complexe, nous avons une perturbation double (OH)'''.

La méthode devenue classique de dosages des monomères en solution a été appliquée ainsi qu'elle est décrite par PRIGOGINE (5) en utilisant notamment la densité optique au maximum de l'absorption pour comparer les bandes d'absorption (*).

A. Étude descriptive.

1. — Fréquences et largeurs de bandes. Étude expérimentale.

Les spectres infrarouges dans la zone des longueurs d'onde comprise entre 2,7 et 4,3 μ ont été obtenus pour le méthanol et le deutéro-méthanol (50 % D environ et 90 % D environ) en solution dans le tétrachlorure de carbone et le benzène; pour le phénol et le deutéro-phénol (50 % D environ et 90 % D environ) dans le tétrachlorure de carbone (fig. 1 a et 1 b).

En rassemblant les données de nombreuses concentrations différentes nous avons dressé le tableau des fréquences caractéristiques relevées (tableau I).

Pour corriger partiellement l'effet de recouvrement sur la largeur des bandes, nous avons toujours mesuré la demi-largeur (à la mi-hauteur) prise sur le côté de la bande le moins affecté par le recouvrement. Pour la bande des (OH) c'est la moitié située vers les petites longueurs d'onde, pour la bande des (OH)'' c'est la moitié située vers les grandes longueurs d'onde. On peut remarquer que cette façon de faire rend les valeurs de $(\Delta\nu)^{1/2}$ pratiquement indépendantes de la concentration.

La dissymétrie de la bande des (OH) par influence des (OH)', le cas échéant, est corrigée également.

2. Discussion.

Dans l'ensemble nos valeurs se comparent à celles de la littérature [cf. notamment (7, 8, 9)].

La largeur de la bande d'association a déjà fait l'objet de quelques remarques (C. G. CANNON et M. I. BATUEV cités dans 3 a). D'après JONES et SANDORFY (3 a) l'élargissement de la bande des OH perturbés serait dû à une distribution statistique des types possibles de perturbation autour de la fréquence du maximum. Il paraît donc raisonnable de penser que la deutération, en augmentant le nombre de types de perturbation, aura pour effet d'élargir la bande. A 50 % D on a le maximum de complexes isotopiquement hétérogènes. On observe peut être un effet dans ce sens pour les bandes comparées dans la région de 3 340 ks pour le phénol. Le même effet est difficile à retrouver dans les bandes isotopiques du phénol et pour le méthanol en général dans les deux solvants utilisés.

Une autre explication (3 b) attribuerait l'élargissement de la bande d'association à des combinaisons des vibrations de basses fréquences avec $\nu(\text{OH})$. Ces fréquences étant plus basses pour OD que pour OH la largeur de

(*) La comparaison ne peut s'étendre d'une fréquence normale à la fréquence isotopique que dans la mesure où la densité optique est corrigée pour différence de fente spectrale par la méthode de RAMSAY par exemple (6).

bande de (OD)'' serait plus faible que celle de (OH)''. C'est effectivement ce que nous observons (tableau I) aussi bien pour le méthanol dans les deux solvants que pour le phénol.

(solvant CCl_4). Ce processus pourrait donc être différent dans le benzène puisqu'il apparaît d'abord des oscillateurs (OH)' et qu'il en subsiste même aux plus fortes concentrations (dissymétrie persistante de la bande d'association).

TABLEAU I

Fréquences et largeurs de bande.

Méthanol et deutéro-méthanol, phénol et deutéro-phénol.

Substance et solvant	Deutérium en %	(OH)	(OH)'	(OH)''	(OD)	(OD)'	(OD)''
méthanol CCl_4		3 640 $\pm$ 2	3 505 $\pm$ 5	3 345 $\pm$ 8	2 698 $\pm$ 2	2 596 $\pm$ 5	2 492 $\pm$ 8
($\Delta\nu$) $^{1/2}_{1/2}$	0	30 $\pm$ 5	—	230 $\pm$ 15	—	—	—
—	50	30 $\pm$ 5	—	220 $\pm$ 15	28 $\pm$ 5	—	160 $\pm$ 15
—	90	—	—	—	28 $\pm$ 5	—	155 $\pm$ 15
— Bz		3 614 $\pm$ 3	—	3 364 $\pm$ 5	2 670 $\pm$ 2	2 602 $\pm$ 4	2 496 $\pm$ 8
($\Delta\nu$) $^{1/2}_{1/2}$	0	45 $\pm$ 5	—	270 $\pm$ 20	—	—	—
—	50	45 $\pm$ 5	—	270 $\pm$ 20	32 $\pm$ 5	—	185 $\pm$ 20
—	90	—	—	—	32 $\pm$ 5	—	180 $\pm$ 20
phénol		3 611 $\pm$ 2	3 474 $\pm$ 5	3 340 $\pm$ 10	2 668 $\pm$ 2	2 575 $\pm$ 5	2 490 $\pm$ 10
($\Delta\nu$) $^{1/2}_{1/2}$	0	16 $\pm$ 2	—	245 $\pm$ 15	—	—	—
—	50	16 $\pm$ 2	—	270 $\pm$ 15	14 $\pm$ 2	—	180 $\pm$ 15
—	90	—	—	—	14 $\pm$ 2	—	175 $\pm$ 15

Remarque : les valeurs de la largeur de bande ont été corrigées selon les tables de RAMSAY (6).
($\Delta\nu$) $^{1/2}_{1/2}$: largeur de bande à demi intensité.

L'association éventuelle solvant-soluté n'entre pas dans le cadre de cette étude (*). Nous nous préoccupons donc seulement de l'effet de solvant sur l'association soluté-soluté. D'après l'évolution des spectres avec la concentration (quelques-uns sont rassemblés dans les figures 1 a et 1 b) il semble que l'association du méthanol dans le tétrachlorure de carbone procède presque directement par formation de (OH)''. On n'observe la prépondérance des oscillateurs (OH)' pour aucune des concentrations étudiées. Par contre dans le benzène les oscillateurs (OH)' sont nettement prépondérants à la fois dans la zone normale

3. Conditions expérimentales.

L'appareil utilisé est un Perkin Elmer 12 C., équipé d'un prisme de fluorure de lithium pour toutes les mesures relatives au méthanol et une partie des mesures relatives au phénol. Un certain nombre de mesures d'intensité (deuxième partie de ce mémoire) ont été faites avec un prisme de chlorure de sodium. Les fentes spectrales calculées sont de : 24 à 3 610 ks; 12 à 2 440 ks pour le prisme en NaCl; 4,5 à 3 610 ks et 1,5 à 2 440 ks pour le prisme en Li F.

Les solvants ont été très soigneusement desséchés sur anhydride phosphorique ou perchlorate de magnésium et distillés juste avant l'emploi. Le phénol et le méthanol deutérés sont préparés par échange avec de l'oxyde de deutérium CEA à 99,7 %. Les produits deutérés et ordinaires sont purifiés juste avant l'emploi par distillation dans une semi-micro-colonne à l'abri de l'atmosphère. Les solutions sont préparées dans une boîte à gants en atmosphère sèche.

B. Étude quantitative des intensités des bandes (OH).

1. Introduction.

Pour une bande d'absorption, la densité optique au maximum de l'absorption est proportionnelle à la concentration du système oscillant (ex. OH), soit pour l'unité d'épaisseur de couche absorbante :

$$d(\nu_{0(\text{OH})}) = \varepsilon^a(\nu_{0(\text{OH})}) \cdot C. \quad (1)$$

Dans cette relation :

$d(\nu_{0(\text{OH})})$ est la densité optique par unité d'épaisseur relative à l'oscillateur (OH) mesurée à la fréquence ν_0 et définie par :

$$d(\nu_0) = \log (T_0/T)/l$$

avec T_0 et T intensité des radiations incidentes et transmises et l épaisseur de la couche absorbante.

$\varepsilon^a(\nu_{0(\text{OH})})$ coefficient d'extinction molaire pour la fréquence ν_0 relatif à l'oscillateur (OH).

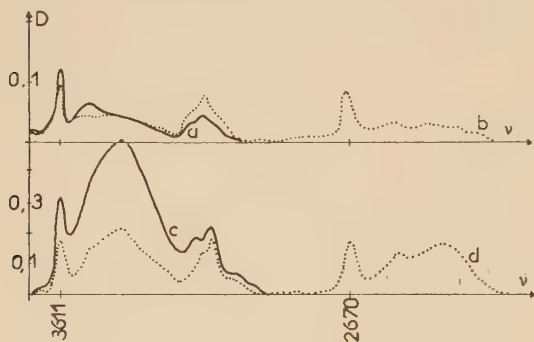


Fig. 1 a. — Spectres phénol tétrachlorure de carbone. Phénol ordinaire — trait continu. $C_A = a)$ 0,120; $c)$ 0,455 mol/l. Deutéro-phénol — trait pointillé. $C_A = b)$ 0,175; $d)$ 0,390 mol/l. Prisme de chlorure de sodium.

et dans la zone isotopique pour les concentrations allant jusqu'à 0,5 mol/l. Or d'après MECKE (10) l'association de méthanol se ferait directement par formation de cycles

(*) Selon MECKE (10) les alcools dans le benzène donnent deux types de complexes 1-1. Selon N. FUSON, P. PINEAU, P. L. JOSIEN, pour le phénol (9) on aurait un seul complexe. La bande des (OH) paraît beaucoup moins symétrique dans le benzène que dans le tétrachlorure de carbone. La contribution d'oscillateurs (OH)' pourrait-elle expliquer cette particularité? La résolution (fente spectrale : 4,5 ks) dans la zone normale ne laisse apparaître qu'un épaulement plus ou moins accentué. Par contre dans la zone isotopique (fente spectrale : 1,5 ks) la bande se résout en un doublet (2 670-2 662) pour les concentrations voisines de 1,4 mol/l.

C. Concentration en mol/l.

Si nous faisons $C = C_A$: concentration initiale en alcool ou phénol on sait que la relation (1) ne se trouve pas vérifiée. On atteint alors $\varepsilon^a(\nu_{\text{OH}})$ en posant :

$$\varepsilon^a(\nu_{\text{OH}}) = \lim_{C_A \rightarrow 0} d(\nu_{\text{OH}})/C_A \quad (2)$$

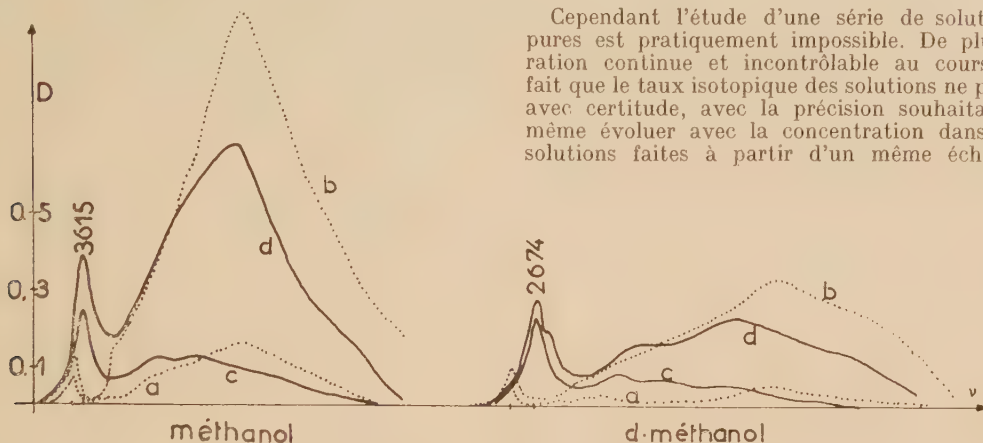


Fig. 1 b. — Spectres méthanol et deutéro-méthanol 90 % environ.
En trait continu solvant benzène, en pointillés solvant-tétrachlorure de carbone.

Méthanol
 $C_A = a) 0,334; b) 1,219; c) 0,402; d) 1,237.$
d-Méthanol 90 % environ
 $C_A = 0,199; b) 0,720; c) 0,273; d) 0,685.$
Prisme de fluorure de lithium.

ce qui se résout graphiquement (fig. 2). Par retour, connaissant $\varepsilon^a(\nu_{\text{OH}})$ et mesurant $d(\nu_{\text{OH}})$ pour une concen-

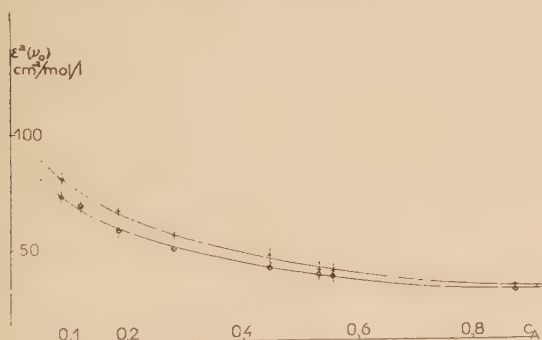


Fig. 2.

Estimation graphique de $\varepsilon^a(\nu_o)$ de l'hydroxyle du phénol; solvant: CCl_4 .

○: $d^a(\nu_{\text{OH}})$ + : $d^a(\nu_{\text{OD}})$

Remarque. Les valeurs portées en ordonnées sont les valeurs apparentes. Étant donné les conditions expérimentales (fente spectrale en particulier) toute comparaison directe entre les deux espèces isotopiques serait dénuée de sens.

tration donnée; on obtient la concentration de la solution en oscillateur (OH) et :

$$\frac{C}{C_A} = \beta_A \text{ fraction des molécules non associées (*).}$$

(*) Les différences des fentes spectrales entre la zone normale du spectre et la zone isotopique interdit bien entendu toute comparaison directe des valeurs de $\varepsilon^a(\nu_o)$ notamment. Par contre les valeurs de β_A et toutes les données qui en découlent peuvent être valablement comparées [cf. notamment (5)].

En reportant les valeurs de β_A obtenues pour différentes concentrations pour des systèmes ordinaires et deutérés nous avons cherché à comparer les constantes d'association en posant selon MECKE et KEMPTER (11) :

$$K_c = \frac{\beta_A C_A}{1 - \sqrt{\beta_A}} \quad (3)$$

Cependant l'étude d'une série de solutions deutérées pures est pratiquement impossible. De plus la dédeutération continue et incontrôlable au cours des mesures fait que le taux isotopique des solutions ne peut être connu avec certitude, avec la précision souhaitable (il semble même évoluer avec la concentration dans une série de solutions faites à partir d'un même échantillon).

C'est pourquoi nous avons cherché à appliquer une correction de dédeutération approximative.

Posons d'abord l'hypothèse que les molécules de phénol ordinaire se trouvant dans une solution isotopiquement mixte s'associent en première approximation comme si elles étaient dans une solution de phénol ordinaire pur de même concentration globale C_A (somme des concentrations des molécules de phénol et deutéro-phénol).

Soit la courbe de variation de $d(\nu_{\text{OH}})$ en fonction de C_A pour une solution non deutérée.

Dans une solution de phénol isotopiquement quelconque, pour toute valeur de C_A , le spectrogramme de l'oscillateur (OH) fournit une valeur $d(\nu_{\text{OH}})$ telle que le rapport :

$$\frac{d(\nu_{\text{OH}})}{d(\nu_{\text{OH}})} = \gamma$$

donne la fraction non deutérée: (OH)

Cette façon de procéder implique que la probabilité d'association pour une molécule donnée est fonction de sa tendance propre à s'associer et du nombre de molécules d'accepteur de protons par unité de volume, mais indépendante de la nature isotopique de ces molécules d'accepteur. Ceci est vrai en première approximation car l'isotopie ne porte pas sur l'atome accepteur lui-même.

Le coefficient d'extinction molaire ν_{OH} du méthanol est beaucoup plus faible que celui du phénol. Ceci rend l'étude quantitative moins précise. Nous avons cherché à tourner la difficulté en passant par $\varepsilon^a(\nu_{\text{OH}})$ au lieu de $\varepsilon^a(\nu_{\text{OH}})$.

La méthode employée est par ailleurs la même que ci-dessus.

2. Étude expérimentale.

a) Correction de dédeutération.

Pratiquement la correction de dédeutération se fait de la façon suivante :

— On trace une courbe des valeurs de $d(\nu_{\text{O}(\text{OH})})$ en fonction de C_A pour le système ordinaire.

— Dans le système isotopique de concentration globale C_A et de taux isotopique indéterminé, on mesure $d^i(\nu_{\text{O}(\text{OH})})$.

— Le rapport (pour des valeurs prises aux mêmes concentrations globales) :

$$\frac{d^i(\nu_{\text{O}(\text{OH})})}{d(\nu_{\text{O}(\text{OH})})}$$

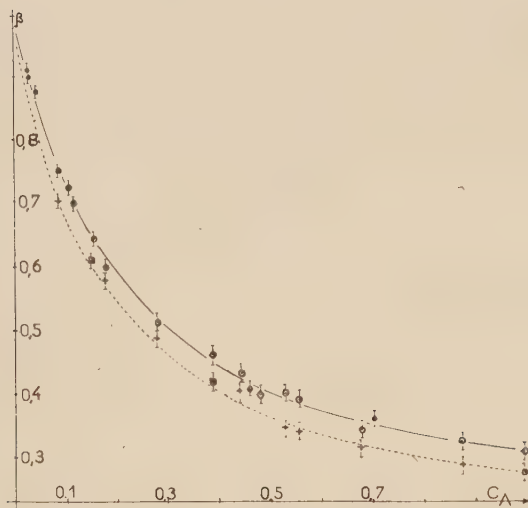


Fig. 3. — Coefficient d'association du système phénol - CCl_4 .

●	β_A	solution non deutérée
○	$(\beta_A^A)_{\text{OH}}$	solution 90 % D environ
+	$(\beta_A^A)_{\text{OD}}$	solution 90 % D environ
◇	$(\beta_A^A)_{\text{OH}}$	solution 50 % D environ
□	$(\beta_A^A)_{\text{OD}}$	solution 50 % D environ.

— La valeur expérimentale $d^i(\nu_{\text{O}(\text{OD})})$ est ramenée à la valeur théorique pour un système totalement deutéré à une concentration égale à la concentration globale, en posant :

$$\frac{d^i(\nu_{\text{O}(\text{OD})})}{1 - \gamma} = d^A(\nu_{\text{O}(\text{OD})})$$

En opérant ainsi on annule la dédeutération accidentelle non contrôlable en ramenant tous les systèmes isotopiques partiels à des systèmes totalement deutérés $d^A(\nu_{\text{O}(\text{OD})})$ qu'on peut comparer au système non deutéré correspondant $d^A(\nu_{\text{O}(\text{OH})})$, obtenu directement de la concentration globale et de la courbe de référence.

b) Calcul de β_A .

Les calculs ont été menés de la façon habituelle en évaluant graphiquement $\varepsilon^A(\nu_{\text{O}(\text{OH})})$ et $\varepsilon^A(\nu_{\text{O}(\text{OD})})$ par extrapolation de

$$d(\nu_{\text{O}(\text{OH})})/C_A = f(C_A) \text{ jusqu'à } C_A = 0$$

TABLEAU II

Phénol-tétrachlorure de carbone (*). Calcul de β_A (**).

C_A mol/l	$d(\nu_{\text{O}(\text{OH})})$ cm^{-1}	$\varepsilon^A(\nu_{\text{O}(\text{OH})})$ $\text{cm}^{-1}/\text{mol/l}$	$(\beta_A)_H$
—	—	—	—
0,032	2,8	88 ± 3	$0,90 \pm 0,05$
0,047	4,0	86 ± 3	0,87 —
0,059	—	—	— —
0,121	8,8	73 ± 3	0,74 —
0,455	17,3	38 ± 2	0,39 —
0,680	21,8	32 ± 2	0,33 —
0,680	22,4	33 ± 2	0,33 —
0,701	24,5	53 ± 1	0,36 —
1,474	36,8	24 ± 1	0,26 —
2,204	39,6	18 ± 1	0,19 —

indique la fraction d'oscillateurs légers γ , dont on déduit directement la fraction d'oscillateurs lourds.

(*) Ces résultats comprennent deux séries indépendantes de mesures.

(**) La température ambiante est de $24^\circ\text{C} \pm 2$.

TABLEAU III

Phénol-tétrachlorure de carbone

Calcul de $(\beta_A)_H$ et $(\beta_A)_D$ (**)

C_A mol/l	$d^i(\nu_{\text{O}(\text{OD})})$ cm^{-1}	$d^i(\nu_{\text{O}(\text{OH})})$ cm^{-1}	$\varepsilon^A(\nu_{\text{O}(\text{OD})})^A$ $\text{cm}^{-1}/\text{mol/l}$	$\varepsilon^A(\nu_{\text{O}(\text{OH})})^A$ $\text{cm}^{-1}/\text{mol/l}$	$(\beta_A)_D$	$(\beta_A)_H$
Phénol 50 % environ (*).						
0,156	9,80	11,1	1,1	62,8	0,615	0,642
0,390	19,7	17,2	50,5	44,1	0,440	0,450
1,050	29,5	30,3	28,1	28,9	0,244	0,295
Phénol 90 % environ (*).						
0,045	2,88	4,00	64,0	89,0	—	0,910
0,113	8,00	8,00	70,8	70,8	—	0,724
0,120	7,85	8,30	65,5	69,0	—	0,705
0,184	10,80	10,80	67,0	58,6	0,580	0,598
0,533	21,43	20,90	40,3	39,2	0,351	0,400
0,032	2,02	2,6	63,0	87,5	—	0,894
0,088	7,10	6,9	80,5	73,5	0,700	0,750
0,282	15,85	14,1	56,2	50,0	0,488	0,510
0,446	21,22	18,7	47,5	42,0	0,412	0,430
0,557	22,45	21,4	40,3	38,4	0,350	0,392
0,875	29,00	27,60	33,1	31,6	0,288	0,322

(*) Ce taux est celui de l'échantillon de départ; il est donné à titre d'indication, mais n'intervient pas dans les calculs par la méthode employée (cf. Introduction et Etude expérimentale).

(**) La température ambiante est $25^\circ\text{C} \pm 1$. $\varepsilon^A(\nu_{\text{O}(\text{OH})})^A$ et $\varepsilon^A(\nu_{\text{O}(\text{OD})})^A$ sont les valeurs dérivées de la méthode décrite. Elles sont théoriquement identiques aux valeurs qu'on obtiendrait par l'étude d'un système isotopiquement pur. Les calculs intermédiaires de corrections de dédeutération ont été omis.

Le même processus a été essayé sur sept séries de solutions de méthanol à 0, 50 et 90 % D environ dans le tétrachlorure de carbone et le benzène. Cependant la difficulté d'évaluer $\varepsilon^a(\nu_{\text{OH}})$ dans l'un et l'autre solvant avec une précision suffisante nous empêche d'atteindre $(\beta_A)_D$ (fig. 4).

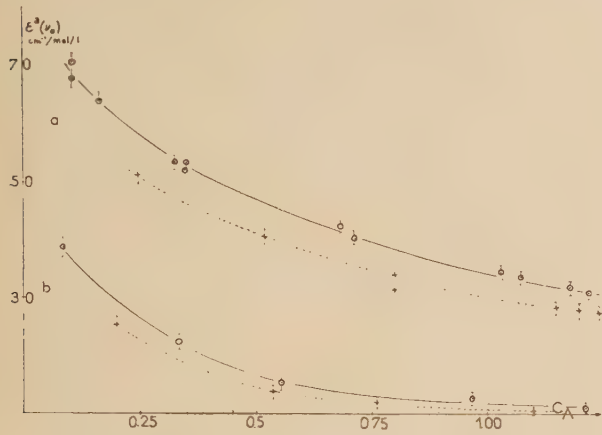


Fig. 4. — Variation de $\varepsilon^a(\nu_0)$ en fonction de la concentration

— $\circ$ $\varepsilon^a(\nu_{\text{OH}})_A$ — $+$ $\varepsilon^a(\nu_{\text{OD}})_A$
 ---- a) méthanol-benzène
 — b) méthanol-tétrachlorure de carbone

3. Discussion.

La comparaison de $(\beta_A)_H$ et $(\beta_A)_D$ indique d'emblée que le deutéro-phénol est sensiblement plus associé que le phénol ordinaire (*). Le calcul de K_C (relation 3) effectué

TABLEAU IV
Système phénol et deutéro phénol CCl_4 .
Calcul de la constante d'association (*).

C_A mol/l	$(\beta_A)_D$	$(K_C)_D$	$(\beta_A)_H$	$(K_C)_H$
—	—	—	—	—
0,050	0,80	0,37	0,84	0,50
0,100	0,68	0,39	0,73	0,50
0,200	0,54	0,41	0,59	0,51
0,300	0,46	0,49	0,50	0,52
0,400	0,40	0,43	0,44	0,52
0,500	0,36	0,45	0,39	0,54
0,600	0,33	0,46	0,36	0,56
0,700	0,31	0,49	0,34	0,58
0,800	0,29	0,51	0,32	0,61

(*) La température ambiante a été mesurée, elle restait autour de $24^\circ \pm 2$.

à partir de la courbe $\alpha = f(C_A)$ montre que l'hypothèse de MECKE et KEMPTER paraît valable jusqu'à 0,6 mol/l environ. Au delà les écarts s'accroissent (tableau IV). On trouve :

$$(K_C)_D / (K_C)_H \simeq 0,81 \pm 0,02$$

Pour le méthanol les résultats ne sont pas chiffrables mais on peut penser que le méthanol deutéré est également plus associé que le méthanol ordinaire tant dans le benzène que dans le tétrachlorure de carbone.

La fente spectrale, trop large avec un prisme de chlorure de sodium, nous interdit de comparer les valeurs de $\varepsilon^a(\nu_{\text{OH}})$ et $\varepsilon^a(\nu_{\text{OD}})$ dans deux zones spectrales où la largeur de fente est très différente. Par contre les fentes spectrales beaucoup plus favorables avec un prisme de Li F nous

(*) M^{lle} JOSIEN a bien voulu nous signaler le travail de Leickman sur un problème de même nature. D'après LEICKMAN le rapport $\varepsilon(\nu_{\text{OH}}) / \varepsilon(\nu_{\text{OD}})$ est de l'ordre de 1,4 pour le phénol.
 (J. P. LEICKMAN, Thèse 3^e cycle, Bordeaux, Déc. 1958.)

permettent de conclure que le coefficient d'extinction molaire du méthanol deutéré est certainement inférieur à celui du méthanol ordinaire.

4. Conditions expérimentales.

Ce sont celles décrites dans la partie A.

Nous avons utilisé autant que possible une épaisseur de cuve convenable pour obtenir une valeur de la densité optique comprise entre 0,1 et 0,7.

Une correction systématique (*) pour le recouvrement a été appliquée en remarquant que d'après l'équation de Fox et MARTIN (12).

$$\text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \frac{\text{Log} (I_0/I)_{\text{max}}}{1 + a(\nu - \nu_0)^2}$$

La fonction prend la même valeur pour toutes les valeurs de la fréquence symétriques par rapport à la fréquence ν_0 .

On admet que

— La fréquence du maximum de la bande est celle donnée par l'expérience sans correction;

— la partie montante de la courbe des densités optiques a une pente qui est celle de la bande pure au moins sur la moitié de sa longueur.

La moitié de la bande de (OH) non contiguë à la bande d'association est reportée symétriquement par rapport à la verticale passant par la fréquence d'absorption maximum. Par différence on trace alors la contribution de la bande d'association à l'absorption totale dans la zone entre les deux bandes. On peut alors la prolonger avec plus de précision et déterminer en particulier sa contribution à l'absorption pour la fréquence du maximum de la bande (OH) (fig. 5).

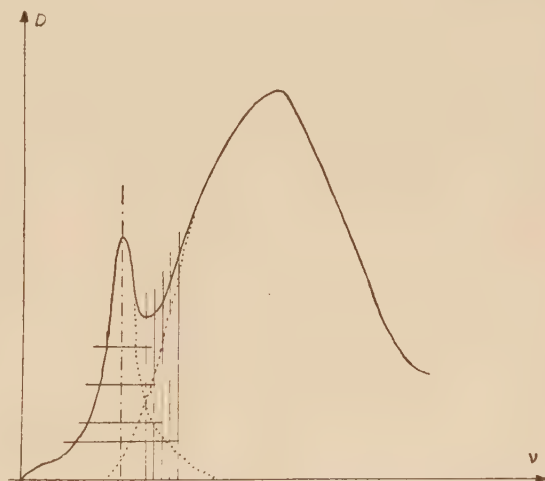


Fig. 5. — Séparation des bandes par méthode graphique.

M. le Directeur de l'Institut Français du Pétrole et M. J. FAVRE ont bien voulu mettre à notre disposition un spectrographe infrarouge qui nous a permis de faire un bon nombre de spectres. Nous tenons à leur exprimer toute notre reconnaissance.

Nous remercions M^{lle} JOSIEN et M. le Professeur FUSON de nous avoir permis de discuter les conclusions de ce travail.

(*) La correction proposée par N. FUSON semble procéder d'un même principe (9).

BIBLIOGRAPHIE.

A. Solutions binaires : nitro-phénols
tétrachlorure de carbone.

- (1) S. KRIMM, C. Y. LIANG et G. B. B. M. SUTHERLAND, *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 778.
- (2) M. L. JOSIEN, J. P. LEICKMAN et N. FUSON, *Bull. Soc. chim. France.*, 1958, 188.
- (3) a) R. N. JONES et C. SANDORFY, *Chemical Applications of Spectroscopy*, Interscience Pub., New-York, 1956.
- b) J. LECOMTE, *Handbuch der Physik*, Band XXVI. *Licht und materie*. Springer. Verlag, Berlin, 1958.
- (4) F. A. SMITH et E. C. CREITZ, *J. Reseach Natl. Bur. Standards*, 1951, **46**, 145.
- (5) I. PRIGOGINE, *Mem. Acad. Roy. Belg. Cl.*, 1943, **XX**, 28.
- (6) D. A. RAMSAY, *J. am. chem. Soc.*, 1952, **74**, 72.
- (7) C. M. HUGGINS et C. G. PIMENTEL, *J. phys. Chem.*, 1956, **60**, 1615.
- (8) H. TSUBOMURA, *J. of chemical Physics*, 1956, **24**, 927.
- (9) N. FUSON, P. PINEAU et M. L. JOSIEN, *J. Chim. phys.*, 1958, 44.
- (10) R. MECKE, *Disc. Faraday. Soc.*, 1950, **9**, 161.
- (11) R. MECKE, H. KEMPTER, *Naturwiss.*, 1939, **27**, 583.
- (12) J. J. FOX et A. E. MARTIN, *Proc. Roy. Soc. London*, 1938, **A 167**, 257.

CHAPITRE II

ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DES NITRO-PHÉNOLS
ET DEUTÉRO-NITRO-PHÉNOLS

Introduction.

Les trois isomères de position du phénol substitué par un groupement nitro ont déjà fait l'objet d'un certain nombre de recherches dans l'infrarouge [cf. notamment (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8)].

Nous nous proposons de reprendre l'ensemble des trois isomères et des dérivés deutérés dans le groupement hydroxyle, et d'en faire une étude dans un solvant neutre et dans un solvant mixte contenant à concentration faible un accepteur de proton. Du relevé des fréquences au maximum de l'absorption relatives à l'oscillateur OH et

1. Résultats expérimentaux.

a) Étude descriptive.

Le tableau I donne les fréquences observées ainsi que les largeurs de bandes. Nous avons adopté la même notation que pour l'étude précédente (*) pour désigner les types de perturbation de l'oscillateur OH. Il faut noter que la perturbation de chélation s'exprime par (OH)' bien qu'elle conduise à des monomères. Le fait remarquable

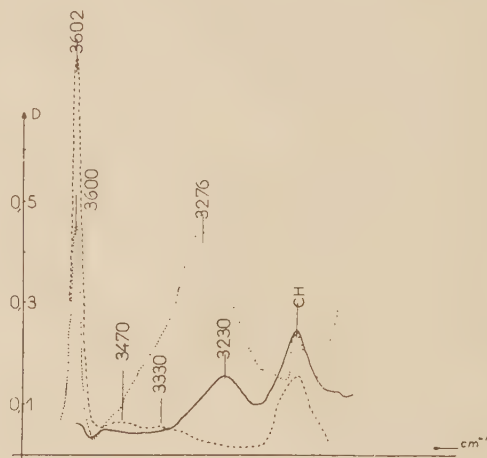


Fig. 1.a. — Spectres de solutions de nitro-phénols dans le tétrachlorure de carbone. Zone de l'oscillateur OH

— o-nitro-phénol; --- m-nitro-phénol; p-nitro-phénol

est la différence d'allure des spectres ce qui nous conduit à postuler une structure particulière de la solution pour chaque isomère (fig. 1 a et 1 b).

TABLEAU I

Fréquences et largeurs de bandes des nitro-phénols et deutéro-nitro-phénols.

	(OH)	(OH)'	(OH)''	(OD)	(OD)'	(OD)''
o-nitro-phénol-CCl ₄	—	3 240 ± 5	—	—	2 438 ± 5	—
(Δν) ^{1/2}	—	115 ± 10	—	—	45 ± 10	—
m-nitro-phénol-CCl ₄	3 602 ± 2	3 470 ± 10	3 330 ± 10	2 262 ± 2	2 518 ± 10	2 435 ± 10
(Δν) ^{1/2}	35 ± 5	—	—	20 ± 5	—	—
p-nitro-phénol-CCl ₄	3 600 ± 2	3 276	—	2 655 ± 2	2 446 ± 8	—
(Δν) ^{1/2}	30 ± 5	495 ± 15	—	25 ± 5	110 ± 20	—
o-nitro-phénol-dioxane-CCl ₄	—	3 240 ± 5	—	—	2 440 ± 5	—
(Δν) ^{1/2}	—	125 ± 10	—	—	85 ± 10	—
p-nitro-phénol-dioxane-CCl ₄	—	3 345 ± 10	—	—	2 445 ± 8	—
(Δν) ^{1/2}	—	200 ± 15	—	—	115 ± 10	—

Les valeurs des fréquences des oscillateurs perturbés sont les moyennes des valeurs les plus fréquentes pour une série de spectres dans les mêmes conditions.

de la mesure des densités optiques relatives à ce même oscillateur, nous avons essayé de déduire des modèles simples de structure des solutions.

A l'appui de nos hypothèses nous avons fait appel dans quelques cas aux schémas simples de la mésomérie et également à certaines autres données physico-chimiques (constantes d'ionisation, solubilité).

b) Étude des intensités.

Étant donné la faible solubilité des m-nitro-phénol et p-nitro-phénol dans le tétrachlorure de carbone, il n'a pas été possible d'en faire une étude quantitative.

(*) Étude spectroscopique de solutions de deutéro-phénol dans le tétrachlorure de carbone et le benzène.

Pour le système *o*-nitro-phénol-tétrachlorure de carbone, la variation de la densité optique suit la loi de BEER, indiquant que, quelle que soit la concentration, on n'a qu'un seul type d'oscillateur. Le coefficient d'extinction

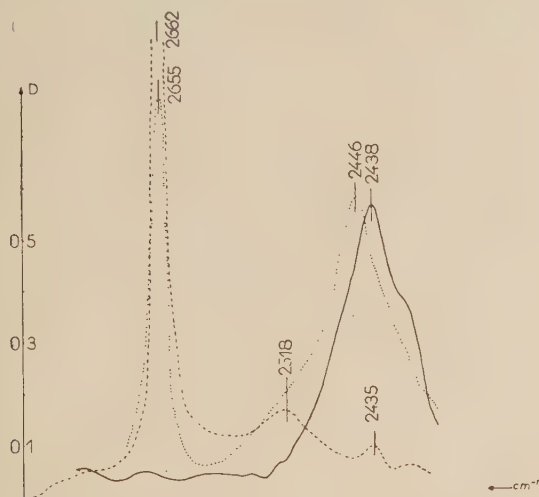


Fig. 1. b. — Spectres de solutions de nitro-phénols dans le tétrachlorure de carbone. Zone de l'oscillateur OD.

— *o*-nitro-phénol; - - - *m*-nitro-phénol; *p*-nitro-phénol.

molaire apparent au maximum de l'absorption est constant à 2 % près; sa valeur dans les présentes conditions expérimentales est de $57,5(\pm 1) \text{ cm}^{-1}/\text{mol/l}$ (tableau II, fig. 2).

TABLEAU II
o-nitro-phénol-tétrachlorure de carbone.

C_A mol/l	$d(\nu_0(\text{OH})')$ cm^{-1}	$\varepsilon^a(\nu_0(\text{OH})')$ $\text{cm}^{-1}/\text{mol/l}$
0,0107	0,6	61
0,0234	1,3	58
0,0950	5,5	58
0,148	8,4	56
0,160	9,0	56

$$\varepsilon^t(\nu_0(\text{OH})') = 58,5 \pm 2$$

Conditions particulières:

Prisme NaCl — Fente spectrale $s = 20 \text{ cm}^{-1}$. $T = 23,0^\circ \text{C} (\pm 1)$.

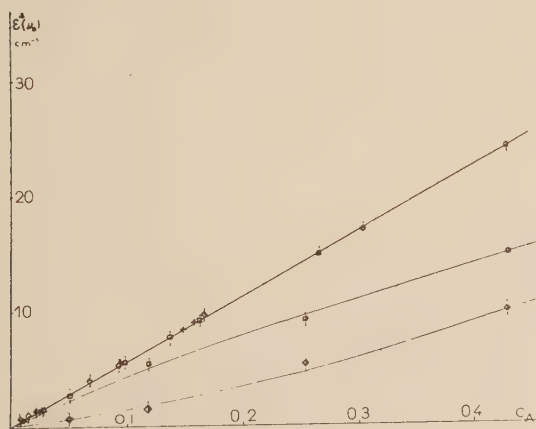


Fig. 2. — Étude de $\varepsilon(\nu_0(\text{OH})')$ pour l'*o*-nitro-phénol.

- + : *o*-nitro-phénol-tétrachlorure de carbone. $\varepsilon(\nu_0) = f(C_A)$
 ○ : *o*-nitro-phénol-dioxane-tétrachlorure de carbone $\varepsilon(\nu_0) = f(C_A)$
 □ : id. solution deutérée. $\varepsilon(\nu_0(\text{OH})') = f(C_A)_H$
 ◇ : id. solution deutérée. $\varepsilon(\nu_0(\text{OH})') = f(C_A)_D$
 ◇ : id. solution deutérée. $(\varepsilon[\nu_0(\text{OH})']) = f(C_A)$

2. Discussion.

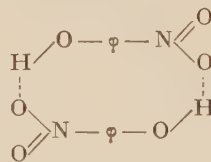
L'allure tout à fait comparable des spectres dans la zone normale et isotopique permet d'affirmer que les accidents observés ne sont pas des « artefacts », ni des bandes résultant de couplages.

Pour rendre compte des différences spectrales d'un isomère à l'autre nous avons retenu les structures suivantes pour les solutions dans le tétrachlorure de carbone.

La bande unique centrée sur $3\,240 \text{ ks}$ pour l'*o*-nitro-phénol et $2\,438 \text{ ks}$ pour le deutéro-*o*-nitro-phénol évolue avec la concentration en conformité avec la loi de Beer. On ne peut relever sur le spectre de trace d'une bande de (OH) ou (OD) libre. D'après KRUSSLER et ROSSMY (8) on n'observe, même à l'état de vapeur, qu'une seule forme qui est la forme *cis*. Donc l'*o*-nitro-phénol existe en solution dans le tétrachlorure de carbone uniquement sous la forme chélatée, ce qui explique sa forte solubilité comparée aux deux autres isomères.

Les méta et para-nitro-phénol existent en solution surtout sous la forme de monomères sans association interne. On trouve en effet une bande très importante dans la région de $3\,600 \text{ ks}$ mais il existe dans la solution des molécules sous une autre forme. Cependant la très faible solubilité de ces deux isomères indique que les complexes présents sont d'ordre inférieur et sans doute rarement supérieur à 2. En effet on peut imaginer que si la solution se concentre le degré moyen d'association tend à croître par la formation de complexes d'ordre supérieur, mais le phénomène de concentration est limité par le fait qu'il doit exister un ordre critique : n pour lequel tout complexe d'ordre supérieur à n est exclu de la solution.

Les bandes d'association sont de plus très différentes. Celle du *p*-nitro-phénol ressemble beaucoup plus à la bande de chélation qu'à une bande d'association courante dans le genre de celle du phénol par exemple. Par contre celle du *m*-nitro-phénol ressemble à celle du phénol en solution diluée. Nous sommes donc conduits à postuler pour le *p*-nitro-phénol un type unique de perturbation. En fait la dissymétrie de la bande semble indiquer qu'il existe quelques complexes d'un autre type mais de toute façon ils sont très peu nombreux comparés aux autres. La faible largeur de la bande suggère également qu'il s'agit d'une structure relativement rigide. De là la structure proposée :



Le *p*-nitro-phénol est un acide relativement fort dont la forme ionique est stabilisée par la contribution importante d'une forme quinoïde (9). Cette structure quinoïde a une double influence : elle donne une accumulation de

TABLEAU III

o-nitro-phénol-dioxane-tétrachlorure de carbone.

C_A mol/l	$(N_A)_{AB}$	$d(\nu_0(\text{OH})')$ cm^{-1}	$\varepsilon^a(\nu_0(\text{OH})')$ $\text{cm}^{-1}/\text{mol/l}$
0,01455	0,172	1,0	69
0,0670	0,488	4,0	60
0,137	0,662	7,8	57
0,304	0,813	16,9	56
0,450	0,860	24,0	56

$$\varepsilon^t(\nu_0(\text{OH})') = 58 (\pm 2).$$

Conditions particulières :

Prismes NaCl. — Fente spectrale $s = 20 \text{ cm}^{-1}$. $T = 23,0^\circ \text{C} (\pm 1)$.

charge positive sur l'oxygène de l'hydroxyle donc favorise l'éloignement du proton et donne en même temps une charge négative sur les oxygènes du groupe nitro. Le proton d'une molécule voisine sera donc attiré de préférence sur l'oxygène d'un nitro.

Par contre le *m*-nitro-phénol possède une forme quinoïde dans laquelle se trouve une liaison ineffective. On sait que de telles structures ont un poids faible et contribuent peu à la stabilité de l'ensemble. Il est donc raisonnable de comparer le *m*-nitro-phénol au phénol plutôt qu'au *p*-nitro-phénol quant à la forme des complexes d'association qu'il peut donner. En solution saturée le maximum de l'absorption de la bande d'association indique une perturbation du type (OH)'. Le *m*-nitro-phénol existe donc en solution dans le tétrachlorure de carbone (outre les monomolécules) sous la forme de dimères non cycliques.

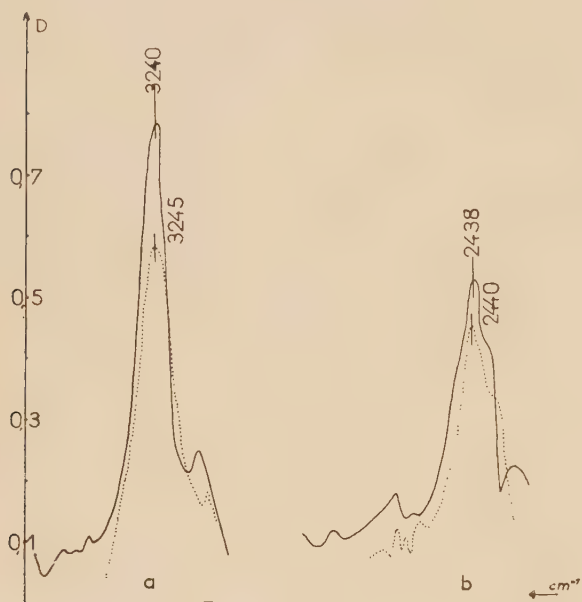


Fig. 3. — Solutions ternaires.
— *o*-nitro-phénol; *p*-nitro-phénol dans le dioxane-tétrachlorure de carbone.
a) solution normale; b) solution deutérée.

TABLEAU IV
p-nitrophénol-dioxane-tétrachlorure de carbone.

C_A	$(N_A)_{AB}$	$d(\nu_{OH})'$ cm^{-1}	$\epsilon^a(\nu_{OH})'$ $\text{cm}^{-1}/\text{mol/l}$
0,00706	0,091	1,3	184
0,0207	0,226	3,9	190
0,0700	0,498	11,8	168
0,0755	0,517	13,8	186
0,226*	0,764 (*)	24,2 (*)	107 (*)

(*) solution saturée.

$\epsilon^a(\nu_{OH})' = 180 (\pm 10)$.

Conditions particulières :

Prisme NaCl. — Fente spectrale $s = 20 \text{ cm}^{-1}$. $T = 22,0 \text{ }^\circ\text{C} (\pm 1)$.

B. Solutions ternaires.

1. Résultats expérimentaux.

a) Étude descriptive.

Nous avons constitué une série de solutions binaires-solvant et nous avons exprimé la concentration du composé A (nitro-phénol) en molarité d'une part et en fraction molaire réduite aux constituants actifs (nitro-phénol : A ;

dioxane : B) d'autre part, soit :

$$(N_A)_{AB} = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

L'introduction d'un troisième constituant dans la solution, accepteur de proton a pour effet de modifier profondément l'allure du spectre du *p*-nitro-phénol (fig. 3). Par contre le spectre de l'*o*-nitro-phénol ne semble pas affecté.

La comparaison des spectres dans les zones normales et isotopiques permet de vérifier qu'il n'intervient pas de bandes étrangères aux oscillateurs étudiés.

Les fréquences relevées et les largeurs de bandes ont été groupées dans le tableau I.

b) Études quantitatives des intensités.

Par l'addition d'un constituant actif il était possible de mettre en solution suffisamment de *p*-nitro-phénol pour en faire une étude quantitative en fonction de la concentration.

L'étude d'une série de solutions de *p*-nitro-phénol (tableau IV, fig. 4) de concentration croissante montre que la bande unique observée vérifie la loi de Beer jusqu'à une valeur limite de la concentration (0,66 en fraction molaire réduite).

Pour tout essai de concentration supérieure on obtient une valeur constante de la densité optique et la solution est saturée. Pour la solution d'*o*-nitro-phénol la loi de Beer est également vérifiée mais on n'atteint pas de limite (au moins dans la zone de concentration étudiée) (tableau III, fig. 2).

Dans un système partiellement isotopique la dédeutération introduit une incertitude sur la concentration respective de chacun des types d'oscillateurs OH et OD. Cependant, lorsque la bande étudiée suit la loi de Beer (*) il devient possible d'appliquer une correction systématique de dédeutération.

Faisons l'hypothèse que dans un milieu où coexistent deux isotopes de l'hydrogène sur l'hydroxyle l'oscillateur (OH)' conserve la même valeur de $\epsilon(\nu_{OH})'$. La densité optique est proportionnelle à la concentration de cet oscillateur, et, par référence à la densité optique corres-

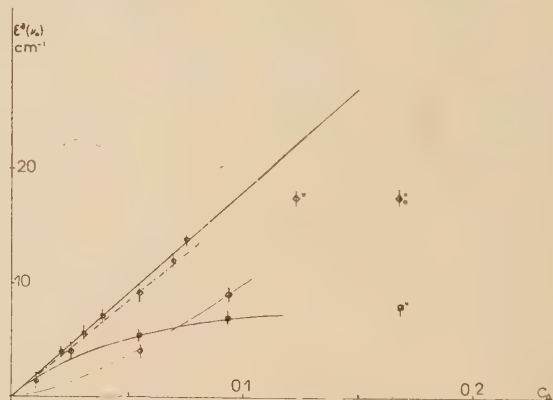


Fig. 4. — Étude de $\epsilon(\nu_{OH})'$ pour le *p*-nitro-phénol.

○ : *p*-nitro-phénol-dioxane-tétrachlorure de carbone $\epsilon(\nu_{OH})' = f(C_A)$
□ : id. solution deutérée. $\epsilon(\nu_{OH})' = f(C_A)_H$
■ : id. solution deutérée. $\epsilon(\nu_{OH})' = f(C_A)_D$
◇ : id. solution deutérée. $\epsilon(\nu_{OH})' = f(C_A)_D$
◆ : id. solution deutérée. $\epsilon(\nu_{OH})' = f(C_A)_D$

Les points expérimentaux marqués d'un astérisque correspondent à une solution saturée.

pondant à la concentration globale on déduit la concentration de l'oscillateur (OD)'.

(*) Nous donnons dans la discussion les raisons qui font penser que le type unique d'oscillateur est dans l'un et l'autre cas (OH)'.

Soient :

$d(\nu_{\text{OH}}')$: densité optique par unité d'épaisseur de couche absorbante pour la bande de l'oscillateur (OH)';
 $d(\nu_{\text{OD}}')$: densité optique par unité d'épaisseur de couche absorbante pour la bande de l'oscillateur (OD)';
 C_A : molarité globale de la solution.

La molarité rapportée au type oscillateur (OH)' seulement est :

$$(C_A)_H = \frac{d(\nu_{\text{OH}}')}{\varepsilon^a \nu_{\text{OH}}(\text{OH})'}$$

On peut ainsi, pour chaque solution, calculer indirectement $(C_A)_D$ et en déduire $\varepsilon^a(\nu_{\text{OD}}')$ (tableaux V et VI, fig. 4).

soluté. Du point de vue spectroscopique le groupement OH se manifeste par une seule bande relativement plus étroite qu'une bande d'association du type polymoléculaire du phénol. Enfin l'étude quantitative montre que la densité optique croît en fonction de la concentration selon la loi de Beer jusqu'à une valeur de $(N_A)_{AB} = 0,666$ et reste constante au delà. Il est facile en fait de vérifier que pour toute solution « plus concentrée » la solution est saturée et contient 2 moles de soluté pour une mole de dioxane. D'où la structure du complexe :



Pour ce type d'oscillation perturbée nous avons la

TABLEAU V

Deutéro-o-nitro-phénol-dioxane-tétrachlorure de carbone.

C_A mol/l	$(N_A)_{AB}$	$d(\nu_{\text{OH}}')$ cm ⁻¹	$d(\nu_{\text{OD}}')$ cm ⁻¹	$(C_A)_H$ mol/l	$(C_A)_D$ mol/l	$\varepsilon^a(\nu_{\text{OD}}')$ cm ⁻¹ /mol/l
—	—	—	—	—	—	—
0,0138	0,169	1,3	—	—	—	—
0,0518	0,425	2,6	0,7	0,044	0,073	—
0,1182	0,625	5,5	1,4	0,097	0,021	67
0,254	0,784	9,6	5,4	0,162	0,093	63
0,430	0,860	14,9	9,8	0,265	0,165	55

$$\varepsilon^t(\nu_{\text{OD}}') = 60 (\pm 5).$$

Conditions particulières : Prisme NaCl. Fentes spectrales : $s_{3240} = 20 \text{ cm}^{-1}$ $s_{2440} = 12 \text{ cm}^{-1}$. T = 22,0 °C (± 1).

TABLEAU VI

Deutéro-p-nitro-phénol-dioxane-tétrachlorure de carbone.

C_A mol/l	$(N_A)_{AB}$	$d(\nu_{\text{OH}}')$ cm ⁻¹	$d(\nu_{\text{OD}}')$ cm ⁻¹	$(C_A)_H$ mol/l	$(C_A)_D$ mol/l	$\varepsilon^a(\nu_{\text{OD}}')$ cm ⁻¹ /mol/l
—	—	—	—	—	—	—
0,0120	0,193	0,2	—	—	—	—
0,0553	0,440	5,4	4,0	0,030	0,025	162
0,0935	0,570	6,9	9,0	0,039	0,055	166
0,1685*	0,705 *	8,0	17,3	0,045	0,123	139

$$\varepsilon^t(\nu_{\text{OD}}') = 165 (\pm 5).$$

Conditions particulières : Prisme NaCl. Fentes spectrales : $s_{3240} = 20 \text{ cm}^{-1}$ $s_{2440} = 12 \text{ cm}^{-1}$. T = 22,0 °C (± 1).

2. Discussion.

Pour tous les systèmes étudiés on a obtenu une bande unique qui évolue avec la concentration selon la loi de Beer, au moins en première approximation. Dans le système ternaire *p*-nitro-phénol-dioxane-tétrachlorure de carbone il existe certainement une association du type polymoléculaire comme pour le phénol, mais elle peut être négligée par suite de la très faible solubilité du *p*-nitro-phénol dans le tétrachlorure de carbone pur.

a) Structure des complexes.

L'*o*-nitro-phénol donne une bande unique qui peut être considérée comme la bande de chélation déjà observée. En effet la fréquence de cette bande est sensiblement la même (dans la limite des erreurs admises). D'autre part le coefficient d'extinction molaire vrai obtenu par correction du coefficient apparent à l'aide des tables de RAMSAY (10) est de $58,5 (\pm 2) \text{ cm}^{-1}/\text{mol/l}$ pour le système binaire et $58,0 (\pm 2) \text{ cm}^{-1}/\text{mol/l}$ pour le système ternaire. En notant de plus que le coefficient est de $180 (\pm 10) \text{ cm}^{-1}/\text{mol/l}$ pour le *p*-nitro-phénol-dioxane-tétrachlorure de carbone on peut penser que l'introduction d'un troisième constituant ne perturbe pratiquement pas la chélation.

Par contre le dioxane a un effet très net sur la solution de *p*-nitro-phénol tétrachlorure de carbone. Il permet la mise en solution d'une quantité non négligeable de

valeur du coefficient d'extinction molaire :

$$180 (\pm 10) \text{ cm}^{-1}/\text{mol/l}.$$

b) Effet isotopique.

Le remplacement de l'hydrogène par du deutérium fait apparaître quelques variations sur les données. $\varepsilon^a(\nu_{\text{OD}}')$ a été atteint ainsi qu'il est décrit.

Pour le système *o*-nitro-phénol-dioxane-tétrachlorure de carbone le coefficient d'extinction molaire est de $60 (\pm 5) \text{ cm}^{-1}/\text{mol/l}$. La précision des mesures ne permet pas de conclure à un effet isotopique.

Pour le ternaire deutéro-*p*-nitro-phénol-dioxane-tétrachlorure de carbone le coefficient est de $165 (\pm 5) \text{ cm}^{-1}/\text{mol/l}$ soit une valeur sensiblement plus faible que pour le système ordinaire. L'effet isotopique relevé est donc de même sens que celui déjà signalé pour le méthanol.

Conditions expérimentales.

Le tétrachlorure de carbone est desséché et distillé sur anhydride phosphorique. Le dioxane a été purifié selon le procédé décrit par M. PESEZ et P. POIRIER (11). Les trois nitro-phénols deutérés ont été préparés à partir des nitro-phénols correspondants par échange en solution dans

l'eau lourde à 50 % D environ, puis séparés par distillation de l'eau lourde sous pression réduite.

Le spectrographe utilisé est un Perkin Elmer 12 c équipé d'un prisme de fluorure de lithium pour les études des fréquences et la détermination des largeurs de bande, et d'un prisme de chlorure de sodium pour l'étude des intensités des bandes.

Les fentes spectrales calculées sont 20 cm^{-1} à $3\,240\text{ ks}$, 12 cm^{-1} à $2\,440\text{ ks}$ pour le prisme de NaCl et $3,5\text{ cm}^{-1}$ à $3\,240\text{ ks}$, $1,5\text{ cm}^{-1}$ à $2\,440\text{ ks}$ pour le prisme de LiF.

La température ambiante est précisée avec chaque étude; elle ne varie pas de plus de 1° dans chaque série de mesures.

Les valeurs de $(\Delta\nu)_{1/2}$ et $\varepsilon^t(\nu_{\text{O}(\text{OH})})$ et $\varepsilon^t(\nu_{\text{O}(\text{OD})})$ ont été obtenues par l'utilisation des tables de RAMSAY (10).

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) WULF et LIDDEL, *J. am. chem. Soc.*, 1935, **57**, 1464.
- (2) H. HOYER, *Zeitz f. Physikalische Chemie*, 1940, B **45**, 389.
- (3) H. HOYER, *Z. Electrochem.*, 1943, **49**, 97, 112, 135.
- (4) A. M. VERGNOUX, *Thèse*, Paris, 1945.
- (5) W. LÜTTKE et R. MECKE, *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, 1950, B **196**, 56.
- (6) Y. GINETTÉ, *Naturwiss*, 1954, **41**, 333.
- (7) H. LUTHER et H. GUNZLER, *Z. Naturforsch.*, 1955, **106**, 445.
- (8) V. v. KEUSSLER, G. ROSSMY, *Z. Elektrochem.*, 1956, **60**, 136.
- (9) G. W. WHELAND, *The Theory of Resonance* (p. 172) Wiley, New-York, 1947.
- (10) RAMSAY, *J. am. chem. Soc.*, 1952, **74**, 72.
- (11) Méthodes et réactions de l'Analyse Organique t. I. M. PESEZ et P. POIRIER, p. 207, Masson, Paris, 1952.

CONCLUSION

Nous avons adopté les conclusions de PRIGOGINE (1) en ce qui concerne le calcul des énergies d'interaction et utilisé la formule proposée :

$$\Delta E = \frac{\Delta \nu}{\nu_1 + \nu_p} 113$$

avec ΔE : énergie d'interaction en kcal/mol

$$\Delta \nu : \nu_1 - \nu_p$$

ν_1 : fréquence de l'oscillateur OH ou OD libre.

ν_p : fréquence de l'oscillateur OH ou OD perturbé par association.

La valeur de 113 kcal/mol pour l'énergie de la liaison OH ou OD est une valeur moyenne.

Les énergies d'interaction ont été calculées pour 8 systèmes et leurs homologues deutérés dans le groupement fonctionnel (tableau I). On voit que les composés deutérés ont une énergie d'interaction systématiquement plus faible que les composés homologues ordinaires, sauf toute-

qu'il est possible d'écrire sous plusieurs formes canoniques englobant la liaison hydrogène.

Cette corrélation rejoint l'observation de Tsuboi (3) qui rappelle que lorsque le phénol forme une liaison intermoléculaire avec le nitro-benzène le déplacement de la bande d'absorption est seulement de 0,07 μ ce qui montre que l'oxygène de groupe nitro lié à un noyau benzénique n'est pas un accepteur de proton très fort. Lorsqu'il s'agit de l'*o*-nitro-phénol au contraire le déplacement est de 0,31 μ .

KEUSSLER et ROSSMY (4) relevant les déplacements des fréquences ultraviolettes et infrarouges dans une série de dérivés phénoliques étudient cette même corrélation.

Mais, comme ces derniers auteurs, nous devons observer qu'il subsiste des difficultés. Il est naturel de trouver un effet isotopique important pour l'*o*-nitro-phénol et un effet beaucoup plus faible pour des alcools saturés. Le méthanol montre un effet plus faible dans le benzène que dans le tétrachlorure de carbone. D'après REID et CONNOR (5) les complexes cycliques verraient leur stabilité accrue par une contribution d'une délocalisation d'électrons

TABLEAU I

Calcul des énergies d'interaction et effet isotopique.

Substance et solvant	$(\Delta \nu)_H$	$(\Delta E)_H$ kcal/mol	$(\Delta \nu)_D$	$(\Delta E)_D$ kcal/mol	$(\Delta E)_H/(\Delta E)_D$
Phénol-CCl ₄	271	4,4	178	3,9	1,13
<i>o</i> -nitro-phénol-CCl ₄	360	5,94	224	4,96	1,20
<i>p</i> -nitro-phénol-CCl ₄	324	5,32	209	4,62	1,15
<i>m</i> -nitro-phénol-CCl ₄	262	4,26	227	5,05	—
<i>o-n-p</i> -dioxanne-CCl ₄	360	5,94	224	4,96	1,20
<i>p-n-p</i> -dioxanne-CCl ₄	355	5,85	210	4,65	1,25
Méthanol-CCl ₄	300	4,85	204	4,44	1,09
Méthanol-benzène	252	4,07	176	3,84	1,06
1-propanol (solution) (*)	350	5,65	249	5,40	1,05

(*) Valeurs empruntées à J. R. QUINAN et S. E. WIBERLEY, *Anal. chem.*, 1954, 26, 1762.

fois pour le *m*-nitro-phénol pour lequel il y a une incertitude quant à la valeur de la fréquence de la bande d'association du composé deutéré.

En remplaçant l'hydrogène par du deutérium dans le groupement fonctionnel on modifie : 1° la longueur de la liaison covalente OH, et par conséquent le moment dipolaire de la liaison. 2° l'aptitude pour le proton à franchir la barrière de potentiel séparant deux minima d'énergie (structures en résonance). Cette dernière modification étant considérée comme prédominante un éventuel effet isotopique se présente comme la mesure de l'effet tunnel (2). L'effet isotopique pour les 8 systèmes étudiés est exprimé par le rapport des énergies d'interaction entre les dérivés deutérés et les dérivés ordinaires correspondants. La grandeur de cet effet varie très sensiblement selon la nature des composés et même selon la nature du solvant.

Il paraît exister une corrélation entre l'effet isotopique et la structure électronique du support de l'hydroxyle, l'effet étant maximum pour les complexes d'association

comme dans un cycle aromatique. Dans le benzène nous avons observé qu'il se forme plus de bimolécules non cycliques et parallèlement nous trouvons une valeur de l'effet isotopique plus faible ce qui semble confirmer l'hypothèse de REID et CONNOR. Par contre l'effet maximum observé pour le complexe *p*-nitro-phénol-dioxane est plus difficile à expliquer.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) I. PRIGOGINE, *Mém. Acad. Roy. Belg.*, XX fasc. 2., 1943.
- (2) M. DAVIES, a) *Trans. Faraday Soc.*, 1940, 36, 333; b) *Ann. Reports Chem. Soc.*, 1946, 43, 4.
- (3) M. Tsuboi, *Bull. chem. Soc., Japan*, 1952, 25, 385.
- (4) V. V. KEUSSLER et G. ROSSMY, *Z. Elektrochem.*, 1956, 60, 136.
- (5) C. REID et T. M. CONNOR, *Nature*, 1957, 180, 1192.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

« *La chimisorption.* »

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 26 février 1959,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN SARRAILH.

